

T GIN



# **DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN CEMENTO ÓSEO BASADO EN FOSFATO TRICÁLCICO- $\alpha$ PARA APLICACIONES QUIRÚRGICAS**



BIBLIOTECA RECTOR GABRIEL FERRATÉ  
Campus Nord

**Maria Pau Ginebra Molins**

Memoria de tesis presentada para optar al grado de  
Doctora en Ciencias - Especialidad Física  
por la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida por el Prof. Dr. Josep Anton Planell Estany  
y por el Prof. Dr. Ferdinand C.M. Driessens  
Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica  
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona  
Universitat Politècnica de Catalunya

Diciembre 1996



E.T.S.E.I.B.



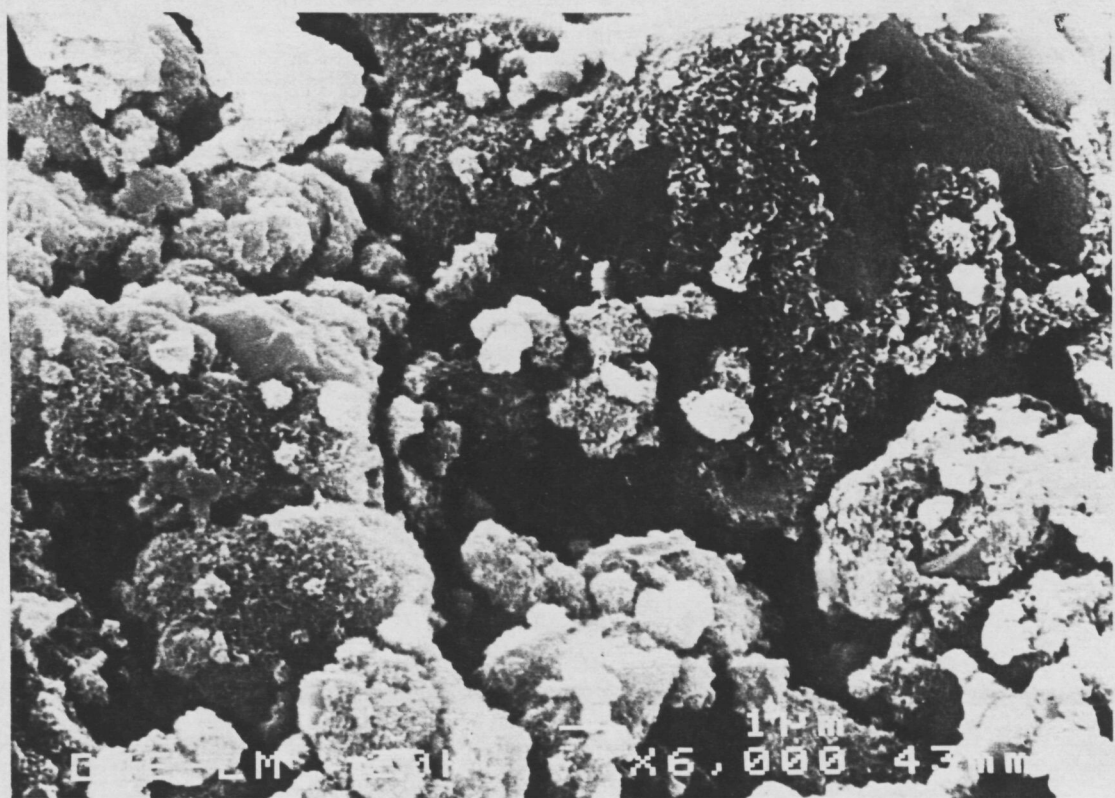


Figura 4.15 c).- Microestructura del cemento después de 1 hora de reacción.

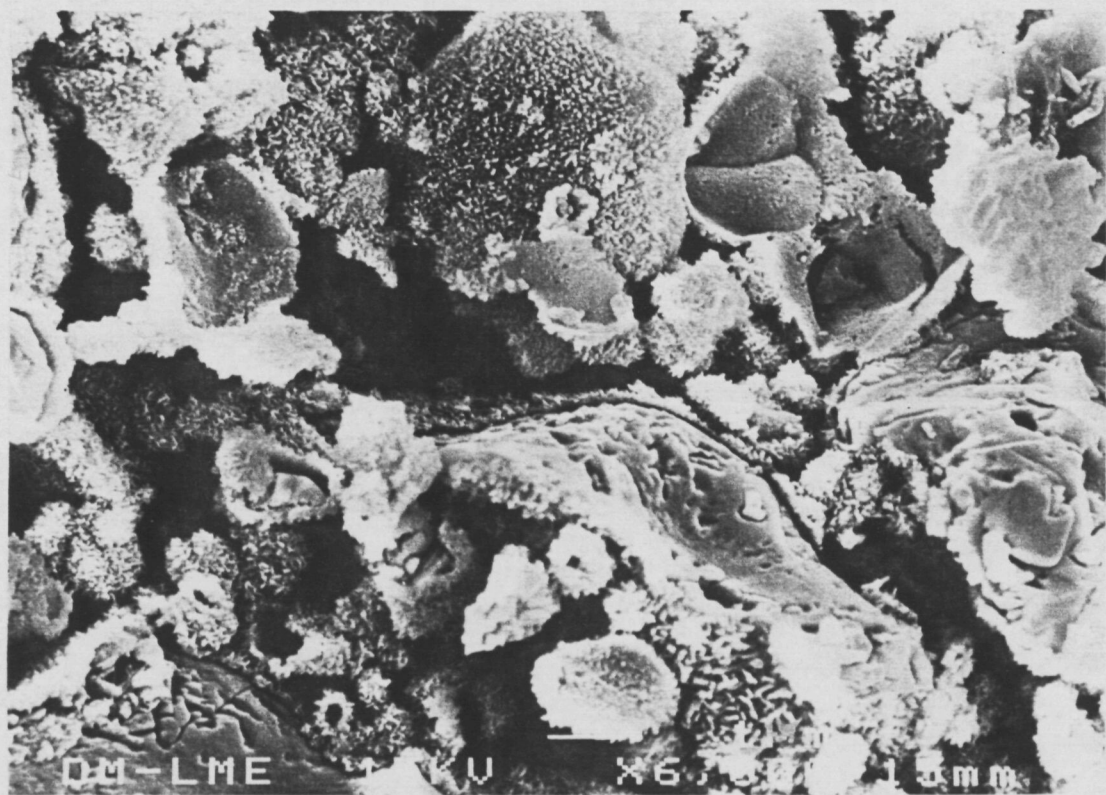


Figura 4.15 d).- Microestructura del cemento después de 2 horas de reacción.

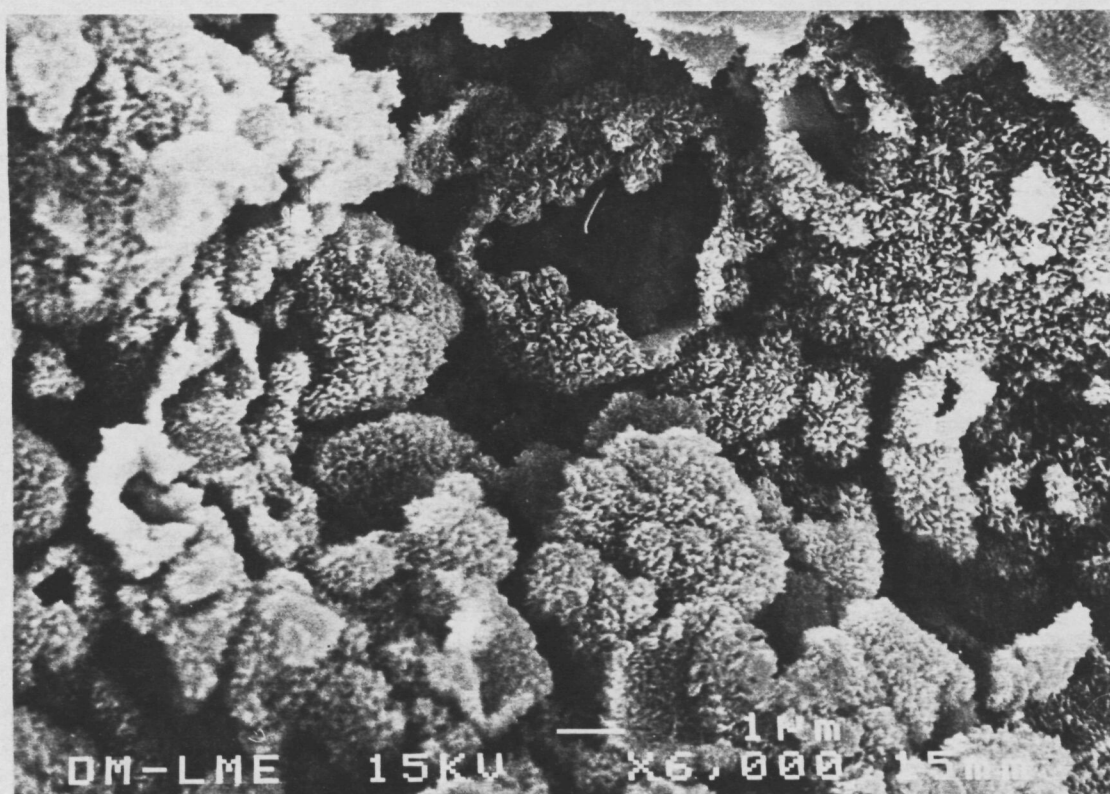


Figura 4.15 e).- Microestructura del cemento después de 4 horas de reacción.

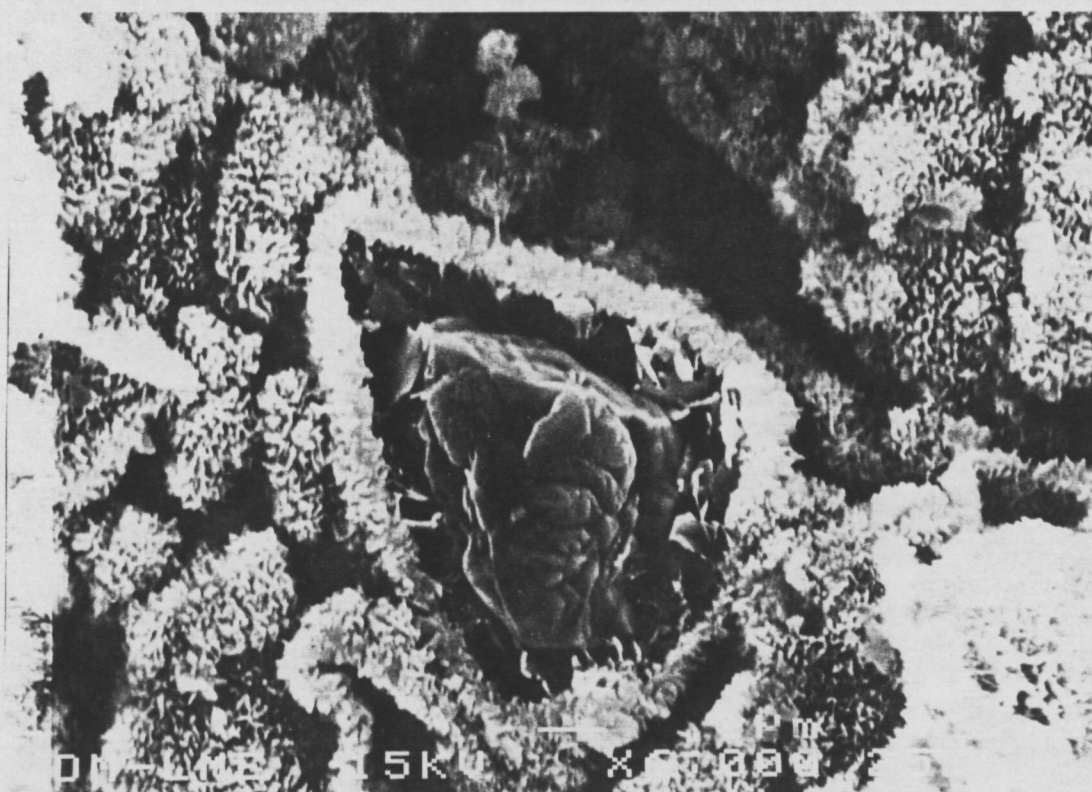


Figura 4.15 f).- Microestructura del cemento después de 8 horas de reacción.



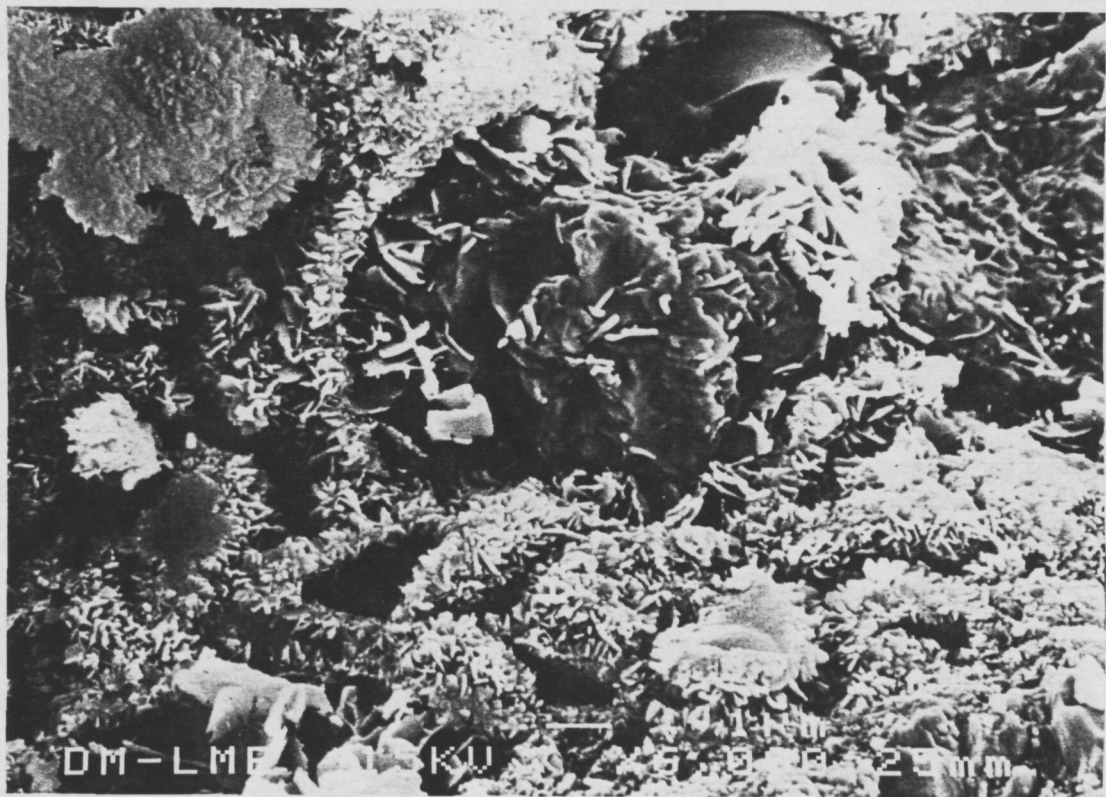


Figura 4.15 g).- Microestructura del cemento después de 16 horas de reacción.

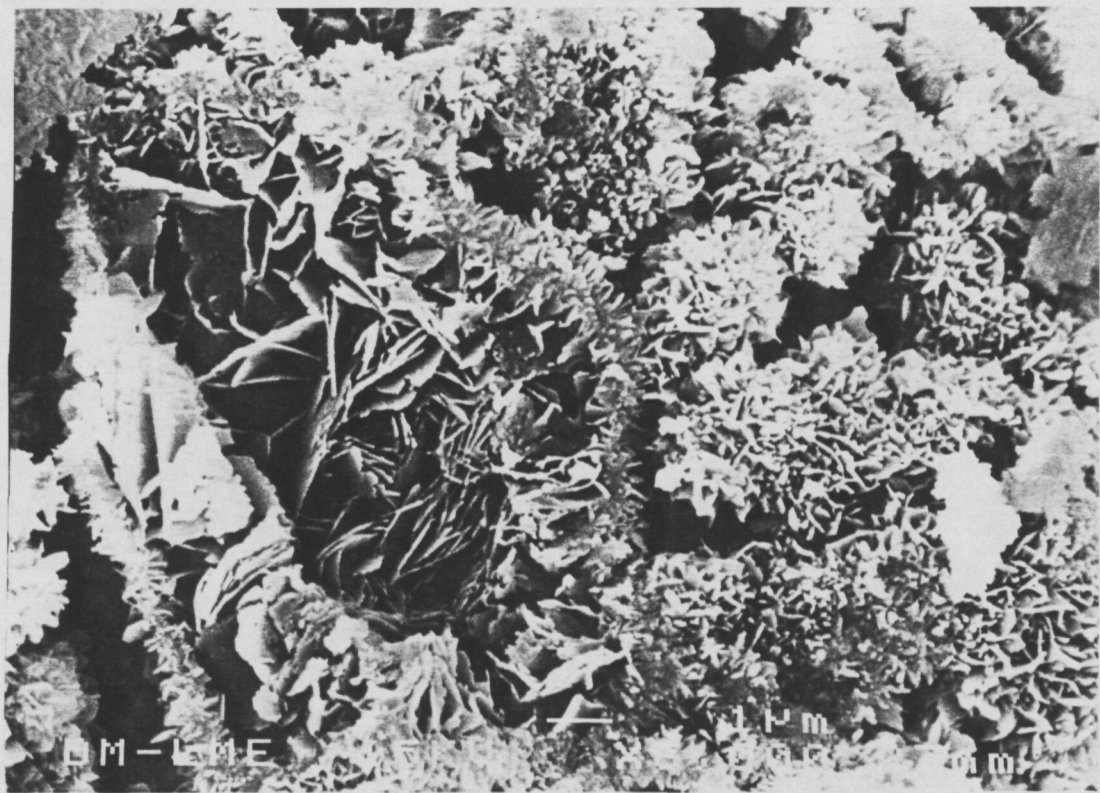


Figura 4.15 h).- Microestructura del cemento después de 32 horas de reacción.



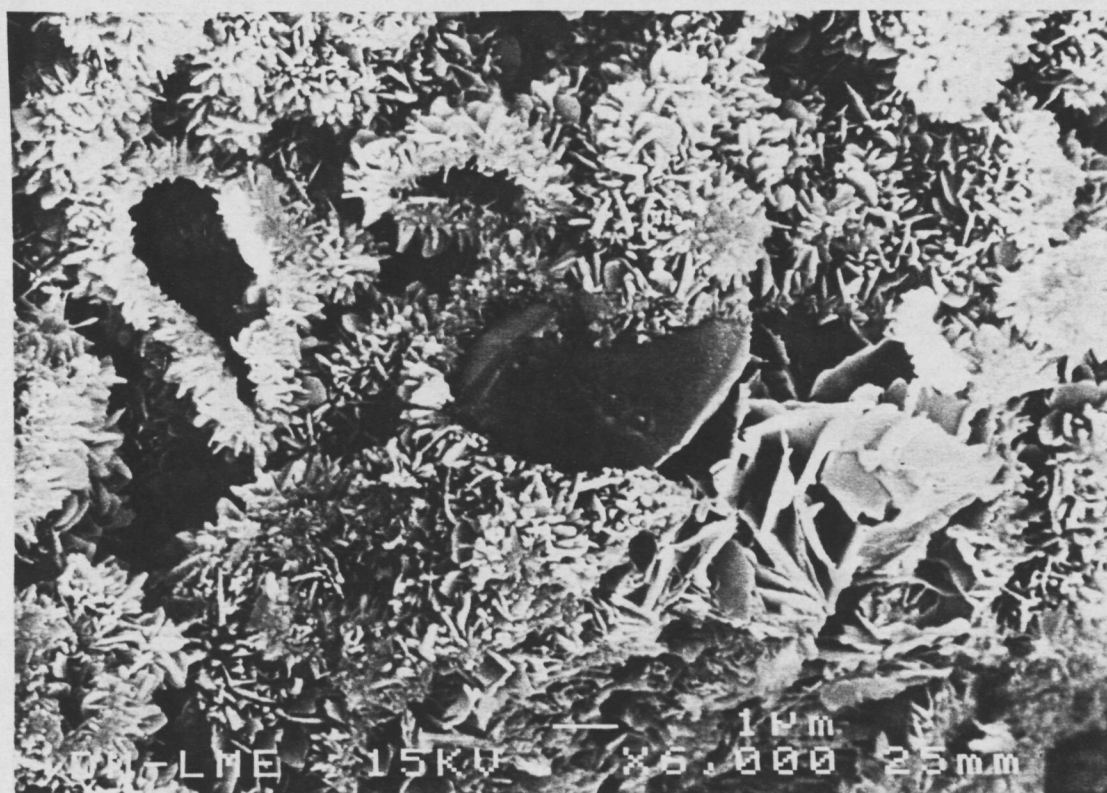


Figura 4.15 i).- Microestructura del cemento después de 64 horas de reacción.

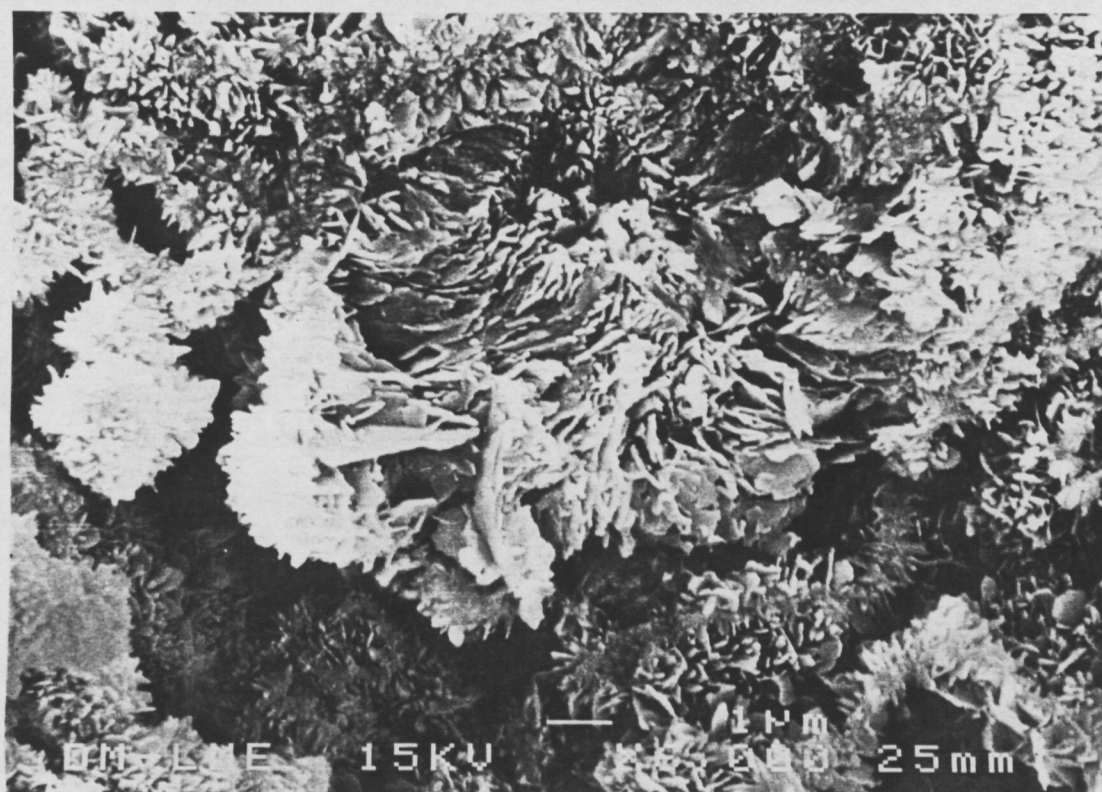


Figura 4.15 j).- Microestructura del cemento después de 64 horas de reacción.



Figura 4.15 k).- Microestructura del cemento después de 360 horas de reacción.

A los 15 minutos, como se observa en la Figura 4.15a), se distinguen claramente las partículas del polvo inicial, con una consistencia arenosa. En las micrografías de las Figuras 4.15b) y 4.15c) correspondientes a un tiempo de reacción de 30 minutos y 1 hora respectivamente, se observa ya una capa de pequeños cristales que precipitan sobre las partículas de  $\alpha$ -TCP. Esta capa que envuelve los granos de  $\alpha$ -TCP va aumentando en espesor y los cristales formados van creciendo a lo largo de las horas siguientes, como ponen de manifiesto las Figuras 4.15d) y 4.15e), correspondientes a 2 y 4 h de reacción respectivamente.

De las observaciones microestructurales parece deducirse que las partículas pequeñas de  $\alpha$ -TCP completan su transformación en las primeras horas de reacción (menos de 4 h). A partir de 8 h de reacción se encuentran únicamente partículas de  $\alpha$ -TCP de dimensiones mayores, totalmente recubiertas por una capa de pequeños cristales. Tal como se observa en la Figura 4.15f), las partículas de  $\alpha$ -TCP siguen disolviéndose y comienzan a formarse dentro de la cavidad que las contiene cristales en forma de láminas de mayor tamaño que los que forman la capa inicial que envuelve el reactivo. Esta transformación continúa a lo largo de las horas siguientes, como pone de manifiesto la Figura 4.15g), correspondiente a un tiempo de reacción de 16 horas.

A las 32 h se observa que la transformación se ha completado para la mayoría de las partículas de  $\alpha$ -TCP. En la Figura 4.15h) se aprecia cómo los espacios previamente ocupados por granos de  $\alpha$ -TCP están ya totalmente ocupados por cristales laminares de

dimensiones mayores que los que habían precipitado en un primer estadio. Aparecen así dos tipos de formaciones cristalinas, de dimensiones claramente diferenciadas. Sin embargo, la única fase que fue detectada mediante XRD además de los reactivos fue CDHA. Este tipo de microestructura se mantiene a las 64 h, como se ve en la Figura 4.15i), donde se observan los dos órdenes de tamaños de cristales, junto a una partícula sin reaccionar, que podría ser de  $\beta$ -TCP.

Para tiempos de reacción avanzados se observa que se produce paulatinamente un cambio en el empaquetamiento de los cristales, que se disponen en formaciones de tipo más laminar y compacto, de forma radial o paralela, dando la apariencia de una menor cristalinidad, como se aprecia en las Figuras 4.15j) (64 horas de reacción) y 4.15 k) (360 horas de reacción).

#### 4.3.3. Evolución del comportamiento mecánico del cemento

Como era de esperar, las propiedades mecánicas del cemento evolucionan a medida que progresa la reacción de fraguado, que conlleva un endurecimiento de la pasta. En la Figura 4.16 se representan los diagramas de la carga aplicada frente al desplazamiento al someter a un ensayo de compresión las muestras del cemento en distintas etapas de la reacción. Se puede observar que la plasticidad del cemento, elevada durante las primeras cuatro horas, va disminuyendo a medida que aumenta su resistencia mecánica al progresar la reacción de fraguado. A partir de 64 horas no se experimentan cambios en la respuesta del cemento al ser sometido a compresión.

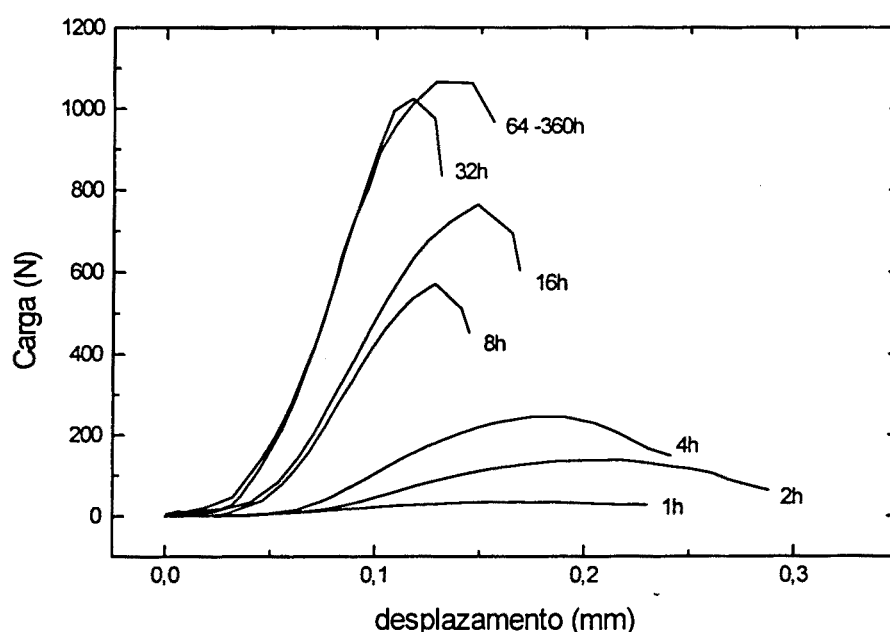


Figura 4.16.- Curvas carga-desplazamiento para un ensayo de compresión del cemento después de haber estado sumergido en solución de Ringer a 37°C durante distintos periodos de tiempo



La evolución de la resistencia máxima a la compresión con el tiempo de reacción puede verse en la Tabla 4.12.

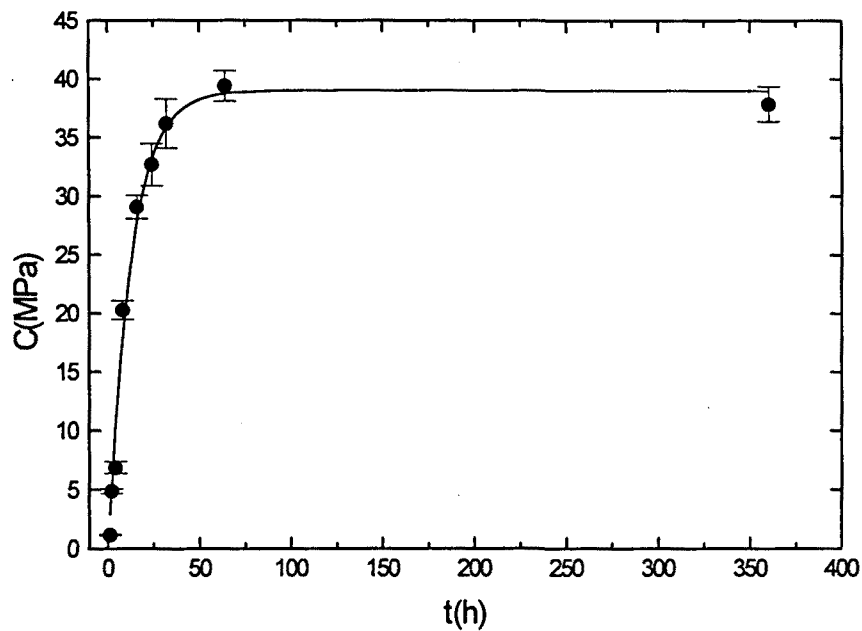
*Tabla 4.12.- Variación de la resistencia máxima a la compresión C(MPa) en función del tiempo de reacción. Entre paréntesis se escribe la desviación estándar de la media.*

tiempo (h)	C(MPa)
1	1,2 (0,04)
2	4,9 (0,2)
4	6,9 (0,5)
8	20,3 (0,8)
16	29,1 (1,0)
24	32,7 (1,8)
32	36,2 (2,1)
64	39,4 (1,3)
360	37,9 (1,5)

La dependencia temporal de la resistencia a la compresión se ajustó, mediante regresión por mínimos cuadrados, a una ecuación del tipo:

$$C(t) = C_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (4.2)$$

El valor estimado para  $C_{\infty}$  para un nivel de confianza del 95% fue de  $(39,0 \pm 1,2)$  MPa, y para  $\tau$  de  $(12,7 \pm 1,3)$  h con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9943$ . El ajuste se representa en la Figura 4.17.

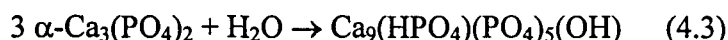


*Figura 4.17.- Resistencia a la compresión  $C$  del cemento en función del tiempo de reacción.*

Se puede observar que el incremento de resistencia a la compresión en las primeras 16 horas es prácticamente lineal, llegándose después paulatinamente a una saturación. El máximo de resistencia puede decirse que se alcanza prácticamente a las 64 horas de reacción. El 80% de la resistencia máxima se alcanza a las 24 horas aproximadamente.

#### 4.4. DISCUSIÓN

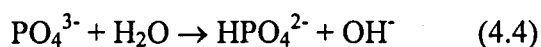
Los resultados de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica y resistencia a la compresión proporcionan informaciones complementarias muy útiles acerca de las transformaciones que tienen lugar durante el fraguado del cemento. Se puede afirmar que el fraguado del cemento se debe únicamente a la hidrólisis del  $\alpha$ -TCP. Las partículas de  $\alpha$ -TCP se disuelven, y a partir de la disolución saturada precipita CDHA según la reacción:



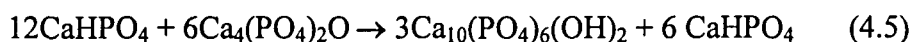
El producto de la reacción es por tanto hidroxiapatita deficiente en calcio de baja cristalinidad, similar a las apatitas biológicas. En principio, como se señaló en el Capítulo 1, los resultados de implantación obtenidos hasta el momento parecen indicar que cuanto más semejanza existe en la composición de fases de un biomaterial respecto al mineral óseo mejor es la respuesta *in vivo* que cabe esperar. Por otra parte, los resultados *in vitro* obtenidos por Radin y Ducheyne muestran que en cerámicas de hidroxiapatita deficiente en calcio sumergidas en una solución fisiológica con una composición similar a la del plasma humano, la formación de una capa de hidroxiapatita carbonatada tiene lugar inmediatamente, mientras que para hidroxiapatita estequiométrica de elevada cristalinidad existe un tiempo de inducción previo a la formación de esta capa. Hay que tener en cuenta que la formación de hidroxiapatita biológica en la superficie del implante puede ser uno de los mecanismos que darían lugar al enlace con el hueso [15].

Algunos autores han detectado la formación de fosfato octacálcico (OCP) como una fase intermedia en la formación de hidroxiapatita [21]. Sin embargo hay que señalar que no se detectó la presencia de OCP en ninguna de las etapas de la reacción que tiene lugar en el cemento.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja parecen indicar que la formación de CDHA a partir del  $\alpha$ -TCP tiene lugar en una sola etapa. La incorporación de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene lugar según la reacción descrita por Monma [12] a través de la reacción:



Este mecanismo sería diferente del que parece causar la formación de CDHA a partir de monetita ( $\text{CaHPO}_4$ , DCP) y TTCP ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) mezclados en relación molar 2:1 [22]. Según P.W. Brown y colaboradores la formación de CDHA pasa por dos etapas. En una primera etapa se forma hidroxiapatita estequiométrica mediante reacción del DCP con el TTCP, hasta que se consume el TTCP, según la reacción:



Esta hidroxiapatita estequiométrica reacciona después con el DCP para dar hidroxiapatita deficiente en calcio según la reacción:





Por otra parte, contrariamente a lo reseñado por Monma et al. [4], que obtuvieron sólo una hidratación parcial del  $\alpha$ -TCP, en nuestro caso tanto los resultados de XRD como las observaciones microestructurales parecen indicar que a 37°C la reacción procede hasta la transformación completa del  $\alpha$ -TCP en CDHA en menos de 360 h. Esta disparidad de resultados podría estar causada por distintos factores, como el empleo de partículas de  $\alpha$ -TCP excesivamente grandes o de tiempos de observación excesivamente cortos en la referencia citada.

De hecho mediante microscopía electrónica de barrido no se detectan partículas de reactivo a las 360 h de reacción, y muy aisladamente a las 64 h. Esta observación concuerda con los resultados de difracción de rayos X, según los cuales las únicas fases presentes a las 360 h de reacción eran CDHA y  $\beta$ -TCP. A esta última fase se han atribuido algunas partículas detectadas a distintos tiempos de reacción, que presentaban un aspecto distinto al de las partículas de  $\alpha$ -TCP, con superficies lisas que, a diferencia de las anteriores no parecían estar en proceso de transformación (cfr. Fig. 4.15i).

Por otra parte, es claro que la reacción de fraguado es el resultado de dos reacciones que se dan de forma simultánea y no sucesiva, de disolución del  $\alpha$ -TCP y precipitación de cristales de hidroxiapatita deficiente en calcio.

Los resultados del porcentaje de reacción obtenidos a partir de la información que proporcionan los difractogramas de rayos X mediante la aplicación del método del estándar externo permiten calcular la evolución temporal de la profundidad de reacción, es decir, la profundidad de la capa que ha reaccionado para cada partícula en función del tiempo, siempre y cuando se conozca la distribución de tamaños de partícula del polvo de cemento inicial. A partir de este parámetro se puede intentar ajustar modelos teóricos que permitan deducir los mecanismos de hidrólisis que controlan el proceso a lo largo del tiempo.

Sin embargo, antes de entrar en este tema puede ser oportuno hacer una precisión acerca del método del estándar externo, empleado para cuantificar la proporción de fases presentes mediante difracción de rayos X. Considerando que los valores de los coeficientes de absorción másica del TCP y de la CDHA son muy similares, podría ser razonable hacer la aproximación de tomarlos como iguales, lo cual simplificaría los cálculos de cuantificación de fases, ya que se podría aplicar en todos los casos directamente la expresión (2.17), válida para mezclas de dos fases alotrópicas. En la literatura encontramos tanto trabajos que hacen esta aproximación para determinar la cantidad de  $\beta$ -TCP en cerámicas de hidroxiapatita [23], como otros que para la misma mezcla de fases no consideran despreciable la diferencia en los coeficientes de absorción másica [24]. Sin embargo, en este trabajo se ha preferido no despreciar la diferencia en los coeficientes de absorción másica y hacer los cálculos con los valores exactos de los mismos.

Para calcular la profundidad de reacción a partir de la relación entre la distribución de tamaño de partícula del  $\alpha$ -TCP y el grado de reacción hay que partir de la hipótesis de que, para un tiempo dado de hidrólisis, todas las partículas, independientemente de su tamaño, han reaccionado hasta la misma profundidad a partir de la superficie inicial. Por tanto, conociendo la distribución de tamaños de partícula es posible relacionar el grado de reacción con la profundidad de reacción [25]. Como se ha visto anteriormente, una distribución de tamaños de partícula se puede caracterizar por el volumen acumulado ( $C$ ) en función del tamaño de partícula  $d$  ( $C = f(d)$ ).

El grado total de reacción (o hidrólisis) para una distribución de tamaños de partícula dada se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$R(\delta) = C_{2\delta} + \sum_{i=2\delta}^{d_{\max}} \Delta C_i R(d_i, \delta) / 100 \quad (4.7)$$

donde  $R$  es el grado de reacción o de hidrólisis (en tanto por ciento),  $\delta$  es la profundidad de reacción,  $d_i$  es el tamaño de partícula (diámetro),  $C_{2\delta}$  es el porcentaje de volumen del material con tamaño de partícula inferior a  $d = 2\delta$ ,  $\Delta C_i$  es el porcentaje de volumen del material que tiene tamaño de partícula  $d_i$ .  $R_i(d_i, \delta)$ , que es el grado de reacción para una partícula de tamaño  $d_i$  para una profundidad de reacción  $\delta$  se puede calcular fácilmente, por ejemplo tomando como válida la aproximación de que las partículas son esféricas. En este caso tendríamos que

$$R_i(d_i, \delta) = \frac{\frac{4}{3}\pi \left[ \left( \frac{d_i}{2} \right)^3 - \left( \frac{d_i}{2} - \delta \right)^3 \right]}{\frac{4}{3}\pi \left( \frac{d_i}{2} \right)^3} \cdot 100 = \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{d_i} \right)^3 \right] \cdot 100 \quad (4.8)$$

Por tanto, la expresión (4.7) queda como:

$$R(\delta) = C_{2\delta} + \sum_{i=2\delta}^{d_{\max}} \Delta C_i \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{d_i} \right)^3 \right] \quad (4.9)$$

que permite relacionar el grado de reacción con la profundidad de reacción si se conoce la distribución de tamaños de partícula y si es válida la aproximación de tomar las partículas como esféricas.

Para el cemento estudiado, del que conocemos la distribución de tamaños de partícula, podemos dar distintos valores a  $\delta$  en la ecuación (4.9) para obtener la relación entre el grado de reacción y la profundidad de reacción. Los valores calculados se recogen en la Tabla 4.13, y se representan gráficamente en la Figura 4.18.

Tabla 4.13.- Valores de la profundidad de reacción  $\delta$  correspondientes a distintos valores del porcentaje de reacción calculados según la expresión (4.9) para la distribución de tamaños de partícula que se da en el cemento estudiado.

$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	R (%)
0	0
0,01	1,41
0,05	6,82
0,1	13,13
0,2	24,29
0,3	33,68
0,344	37,31
0,53	49,73
1,1	69
1,5	77,91
2,1	86,12
3	92,67
4,2	96,96
5	98,27
6	99,12
10,1	99,91
22	100

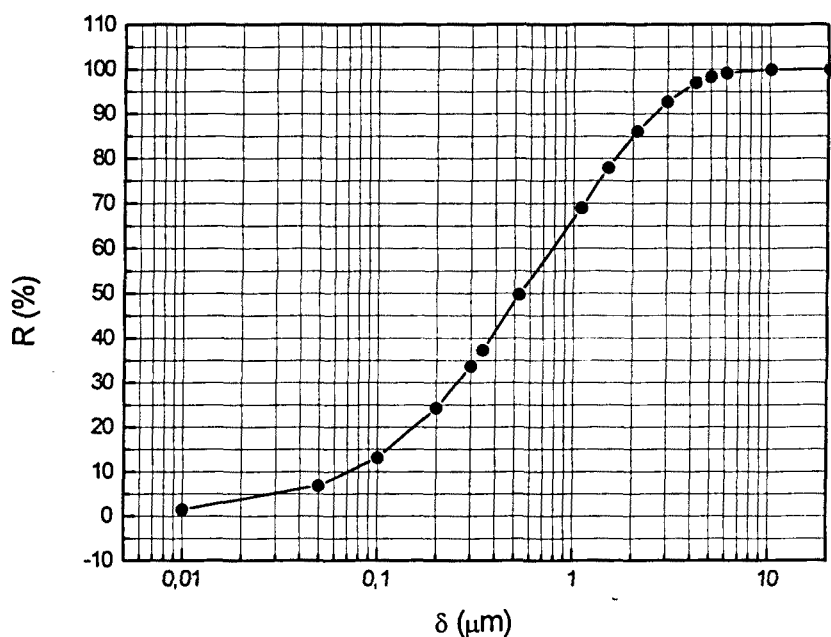


Figura 4.18.- Relación entre el porcentaje de reacción y la profundidad de reacción para la distribución de tamaños de partícula del polvo de cemento estudiado.



En el apartado 4.3.2.2 se determinó, a partir de la evolución de los máximos de difracción de rayos X para el  $\alpha$ -TCP, el grado de reacción del cemento correspondiente a los distintos tiempos de reacción estudiados (R (%)). A partir de estos resultados, que se recogen en la Tabla 4.9, y de la relación establecida entre R y  $\delta$  en la Figura 4.18, es posible estimar la evolución temporal de la profundidad de reacción en el cemento estudiado. En la Tabla 4.14 se muestran los valores de la profundidad de reacción correspondientes al grado de reacción estimado para los distintos tiempos de reacción.

*Tabla 4.14.- Evolución temporal de la profundidad de reacción ( $\delta$ ) y del porcentaje de reacción (R(%))*

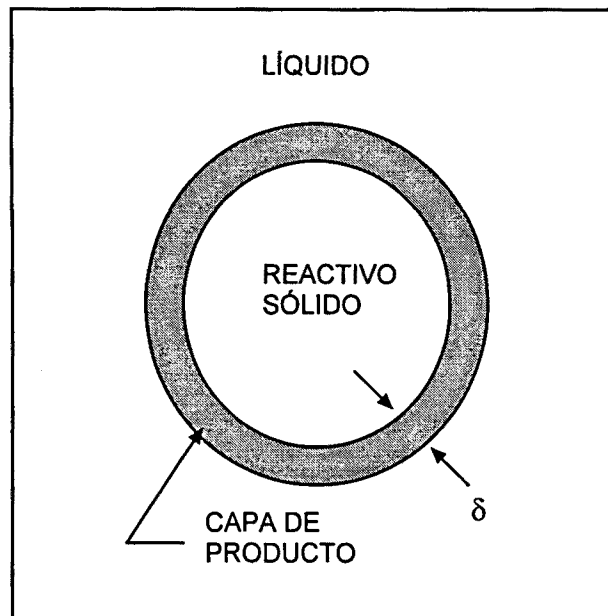
tiempo (h)	R (%)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )
0	0	0
1	$6,9 \pm 4,8^*$	0,03-0,08
2	$10,4 \pm 4,5$	0,05-0,1
4	$25,3 \pm 2,6$	0,2-0,3
8	$55,6 \pm 2,8$	0,6-0,8
16	$72,8 \pm 2,7$	1,2-1,4
32	$83,8 \pm 2,3$	1,8-2,1
64	$89,8 \pm 1,8$	2,4-2,9
360	100	22

\*desviación típica de la media

En general, a partir de las relaciones observadas entre la profundidad y el tiempo de reacción, es posible formular diversas hipótesis sobre el mecanismo y/o mecanismos que rigen las reacciones de hidratación [26]. Se dice que una reacción de hidratación está controlada por difusión cuando el mecanismo que controla la etapa más lenta, y por tanto determinante de la velocidad del proceso global, es la difusión a través del volumen de líquido o del volumen de sólido formado. Cuando los procesos que tienen lugar en las intercaras sólido-líquido (los límites o fronteras de fases) son los que limitan la velocidad se dice que la reacción está controlada por las intercaras o límites de fases. Estos dos mecanismos se pueden representar mediante distintos modelos analíticos, más o menos sofisticados en función de las aproximaciones de la que se parte. En este trabajo hemos intentado interpretar los resultados obtenidos a la luz de dos modelos relativamente sencillos:

#### A) Proceso controlado por difusión.

Cuando el mecanismo que controla la velocidad del proceso es la difusión del líquido a través de una capa de producto hidratado que envuelve a las partículas de reactivo, puede aplicarse un modelo muy simple, elaborado por Jander [27], que se esquematiza en la Figura 4.19.



*Figura 4.19.- Partícula sólida esférica de diámetro inicial  $d_0$  rodeada por una solución y sobre la cual se forma una capa continua de producto, de grosor  $\delta = (d_0 - d)/2$  [27].*

Este modelo asume que la velocidad de crecimiento de la capa hidratada es inversamente proporcional a su propio grosor  $\delta$ , según la ecuación:

$$d\delta/dt = (1/\delta) \cdot k' D \quad (4.10)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $k'$  es una constante, y por tanto

$$\delta^2 = 2k' D t \quad (4.11)$$

o bien

$$\boxed{\delta = kt^{1/2}} \quad (4.12)$$

#### B) Proceso controlado por las intercaras de los reactivos.

Cuando la capa hidratada que envuelve al reactivo es relativamente permeable al paso de los iones, la difusión puede ser un proceso relativamente rápido, de manera que no es un factor limitante de la velocidad de reacción. Esto puede ocurrir cuando la capa es delgada, cuando el coeficiente de difusión  $D$  es grande, o cuando la capa de producto es discontinua. En estos casos, la velocidad del proceso está controlada por la velocidad de la reacción sólido-líquido, directamente proporcional a la superficie de las intercaras disponible [28]. Para la disolución del reactivo se cumple que:

$$-dr/dt = K \quad (4.13)$$

Asumiendo que el balance de material es nulo, se puede concluir que el grosor de la capa de producto aumenta linealmente con el tiempo, pues

$$-dr/dt = d\delta/dt = K \quad (4.14)$$

o bien

$$\delta = Kt \quad (4.15)$$

Zur Strassen [29] aplicó estas dos hipótesis al estudio de la cinética de hidratación del cemento Portland, llegando a la conclusión de que la hidratación del silicato dicálcico cumplía la ecuación (4.15) los primeros 120 días, y el silicato tricálcico la ecuación (4.12) los primeros 30 días. Sin embargo, Tsumura [30], partiendo de resultados obtenidos por difracción de rayos X encontró que la hidratación de los distintos compuestos que forman el cemento Portland se podía dividir en dos etapas, la primera de las cuales seguía la ecuación (4.15), y la segunda la ecuación (4.12). El cambio de mecanismo tenía lugar tras 1 hora de reacción para el aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y la aluminoferrita tetracálcica ( $C_4AF$ ), a las 15 horas para el silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y a los 18 días para el silicato dicálcico ( $C_2S$ ), donde  $C \equiv CaO$ ,  $A \equiv Al_2O_3$ ,  $S \equiv SiO_2$ ,  $F \equiv Fe_2O_3$ .

Aunque en nuestro caso el número de puntos experimentales de que disponemos es bastante limitado, puede ser interesante interpretar los datos obtenidos para la evolución temporal de la profundidad de reacción de nuestro cemento a la luz de los dos mecanismos mencionados. Se trataría de establecer si el proceso está controlado por un único mecanismo, o bien, en el caso contrario, cuál es el punto a partir del cual se produce un cambio de mecanismo controlante. Para ello se ha partido de 9 modelos que se obtienen variando los intervalos de tiempo a los que se ajusta cada uno de los mecanismos, asumiendo que inicialmente el proceso estará controlado por la intercara y en las etapas finales estará controlado por difusión. Los modelos se describen en la Tabla 4.15.

*Tabla 4.15.- Distintos modelos ajustados a la evolución de la profundidad de reacción.*

MODELO	Intervalo durante el cual el proceso está controlado por las intercara ( $\delta = kt$ )	Intervalo durante el cual el proceso está controlado por difusión ( $\delta = Kt^{1/2}$ )
A	0-64 h	-
B	0-32 h	64 h
C	0-16 h	32-64 h
D	0-8 h	16-64 h
E	0-4 h	8-64 h
F	0-2 h	4-64 h
G	0-1 h	2-64 h
H	0 h	1-64 h
I	-	0-64 h



La estimación de la bondad del ajuste en cada caso se ha llevado a cabo usando la suma de los cuadrados residuales ( $SQ_R$ ):

$$SQ_R = \sum (Y - Y_{est})^2 \quad (4.16)$$

donde  $Y$  es el valor de  $\delta$  obtenido experimentalmente y  $Y_{est}$  es el valor estimado a partir del modelo que se ha ajustado. El mejor ajuste será, obviamente, el que minimice este parámetro. Observar que, dado que el número de observaciones y de parámetros es el mismo para todos los modelos, esto es equivalente a usar la varianza residual como criterio de comparación de modelos. En la Tabla 4.16 se recogen los valores de  $Y$  e  $Y_{est}$  obtenidos para los distintos ajustes, así como los valores de los parámetros  $k$  y  $K$  de las dos ecuaciones que se han combinado para obtener el ajuste final. Sobre fondo blanco se representan los valores estimados suponiendo que la etapa esta controlada por las intercaras, y sobre fondo sombreado suponiendo que está controlado por difusión, de acuerdo con la hipótesis formulada para cada modelo.

Tabla 4.16.- Valores de  $\delta$  estimados para cada tiempo de reacción a partir de los distintos modelos ajustados.

MODELO →		A	B	C	D	E	F	G	H	I
X (t(h))	Y ( $\delta(\mu\text{m})$ )	$Y_{est}(A)$	$Y_{est}(B)$	$Y_{est}(C)$	$Y_{est}(D)$	$Y_{est}(E)$	$Y_{est}(F)$	$Y_{est}(G)$	$Y_{est}(H)$	$Y_{est}(I)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,06	0,048	0,067	0,081	0,080	0,058	0,044	0,060	0,321	0,321
2	0,08	0,097	0,134	0,162	0,160	0,116	0,088	0,457	0,454	0,454
4	0,25	0,194	0,268	0,324	0,320	0,232	0,655	0,646	0,642	0,642
8	0,7	0,387	0,537	0,648	0,640	0,945	0,926	0,914	0,908	0,908
16	1,3	0,774	1,074	1,296	1,361	1,336	1,310	1,292	1,284	1,284
32	2	1,549	2,147	1,940	1,925	1,890	1,852	1,828	1,816	1,816
64	2,7	3,098	2,7	2,743	2,722	2,673	2,619	2,585	2,568	2,568
	K	0,0484	0,0671	0,0810	0,0800	0,0581	0,0440	0,0600	-	-
	k	-	0,3375	0,3429	0,3403	0,3341	0,3274	0,3231	0,3210	0,3210

Los valores obtenidos para la suma de cuadrados ( $SQ_R$ ) residuales para cada uno de los modelos se recogen en la Tabla 4.17, y se representan en la Figura 4.20.

Tabla 4.17.- Valores de la suma de cuadrados residuales ( $SQ_R$ ) para cada uno de los modelos ajustados.

MODELO	$SQ_R$
A	0,7394
B	0,1029
C	0,0209
D	0,0252
E	0,0758
F	0,2437
G	0,3878
H,I	0,4565

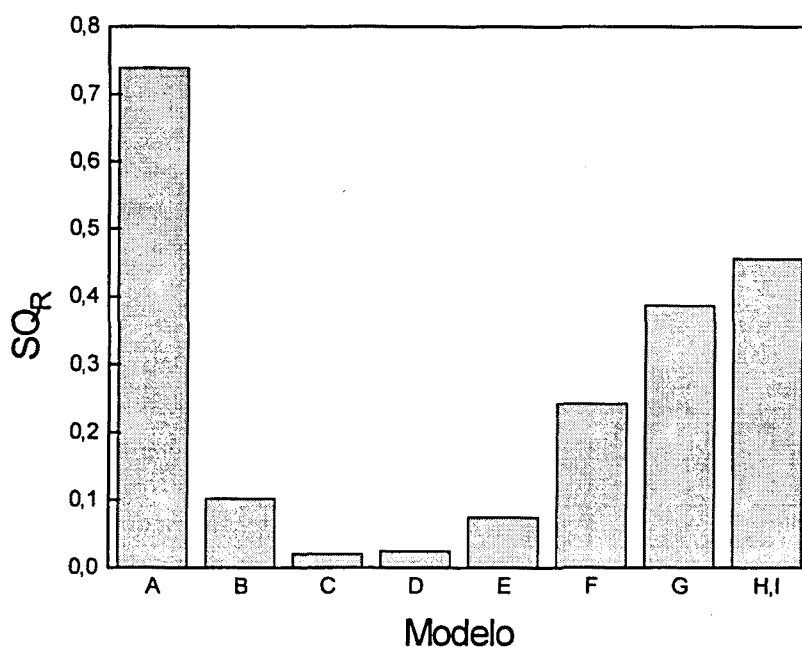


Figura 4.20.- Valor obtenido para la suma de cuadrados residuales ( $SQ_R$ ) en función del modelo ajustado.

A partir de estos resultados es posible afirmar que para la hidrólisis del fosfato tricálcico  $\alpha$  no hay un único mecanismo que controle la cinética de la reacción durante todo el periodo. El modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales, minimizando la suma de cuadrados residuales, es el modelo C, que supone que la reacción está controlada inicialmente por la intercara, y que hay un cambio del mecanismo de control entre las 16 y 32 h, pasando a ser la difusión el mecanismo controlante.

En la Figura 4.21 se han representado, a modo ilustrativo, los modelos extremos A e I, que suponen que la reacción está controlada por un único mecanismo a lo largo de todo el intervalo de tiempo estudiado, la superficie de las intercara en el primer caso y la difusión en el segundo. Es claro que, como indica el parámetro  $SQ_R$  obtenido, los ajustes no son satisfactorios.

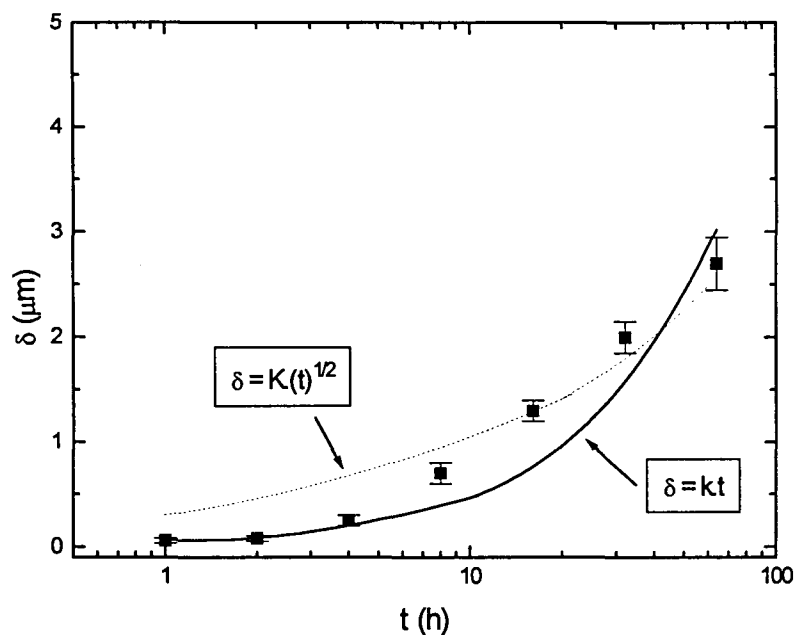


Figura 4.21.- Evolución de la profundidad de reacción  $\delta$  con el tiempo. Se han dibujado las curvas correspondientes a los modelos A e I, en los que se supone un único mecanismo controlante de todo el proceso.

El ajuste es mucho más satisfactorio en el caso del modelo C, como se pone de manifiesto en la Figura 4.22.

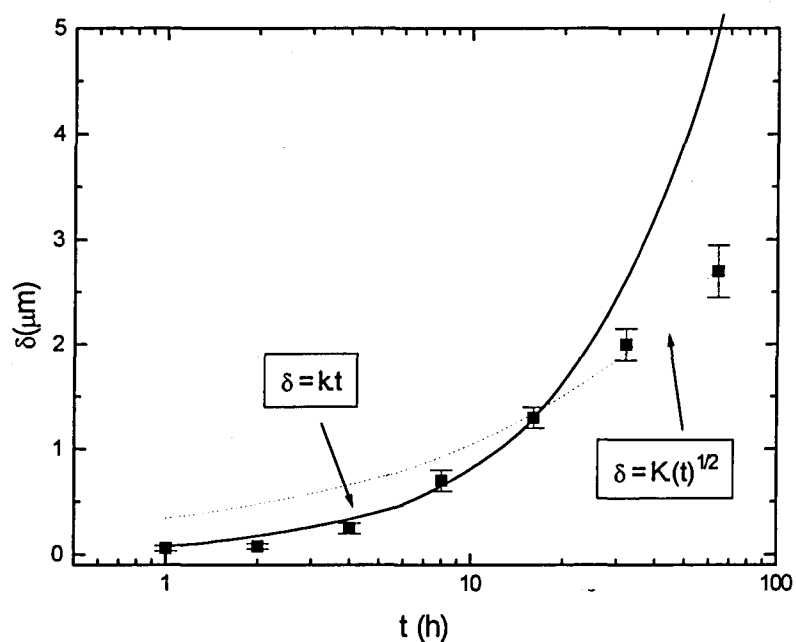


Figura 4.22.- Evolución de la profundidad de reacción  $\delta$  con el tiempo. Se han dibujado las curvas correspondientes al modelo C, que supone dos etapas controladas por distintos mecanismos de reacción.

Por tanto, se puede decir que los resultados obtenidos se explican mejor partiendo de la hipótesis de que son dos los mecanismos que controlan la cinética de hidrólisis, cada uno de ellos en un período de tiempo determinado. En la primera etapa, entre 0 y 16 horas, durante la cual la profundidad de reacción aumenta proporcionalmente con el tiempo, la reacción estaría controlada por la reacción sólido-líquido, mientras que a partir de 16 horas la profundidad de reacción aumenta en función de la raíz cuadrada del tiempo, implicando que la reacción estaría controlada por la difusión del líquido por la capa de producto que envuelve las partículas de reactivo. Habría por tanto un cambio en el mecanismo controlante de la cinética de la reacción entre las 16 y 32 horas de reacción.

Los estudios microestructurales (Figura 4.15) pueden ilustrar los dos posibles mecanismos de transformación descritos. En los estadios iniciales de la reacción, en el período comprendido entre aproximadamente 15 minutos y 16 horas se observan las partículas de  $\alpha$ -TCP recubiertas por pequeños cristales de CDHA. Las partículas más pequeñas de  $\alpha$ -TCP se consumen totalmente durante esta etapa, y las de tamaño más grande quedan envueltas por una capa de producto que llega a aislar el reactivo. Este tipo de morfología correspondería a la fase en la que la reacción está controlada por las intercargas. Sin embargo, al ir aumentando el grosor de la capa del producto formado, que se interpone entre las partículas de reactivo anhidro y las fases en solución, va decreciendo la velocidad de reacción subsiguiente llegando a provocar un cambio en el mecanismo controlante del proceso.

En una segunda etapa, cuyo inicio se podría situar alrededor de las 16 horas, no se aprecia un ulterior aumento del grosor de la capa que rodea a las partículas de  $\alpha$ -TCP. Se observan cristales laminares que se han formado dentro de las cavidades ocupadas por las partículas de  $\alpha$ -TCP, que se van consumiendo lentamente. Las dimensiones de estos cristales son superiores a los detectados en la primera etapa, que se formaban alrededor de las partículas de  $\alpha$ -TCP y que siguen detectándose en forma de envoltorio. Parece que en esta etapa la formación de nuevos cristales tiene lugar no hacia afuera de la capa envolvente, sino dentro de la misma, donde se encierran las partículas restantes de reactivo. Esto podría explicar un cambio en el mecanismo controlante de la reacción, que pasaría a ser la difusión del líquido a través de la capa que envuelve las partículas de reactivo.

En estudios sobre la hidratación del silicato tricálcico [31], que es una reacción controlada en etapas sucesivas por los dos mecanismos mencionados, se observa una evolución microestructural análoga a la que presenta el cemento estudiado [10].

A las 64 h prácticamente no se detectan ya partículas de  $\alpha$ -TCP, pero en cambio siguen distinguiéndose los espacios inicialmente ocupados ellas, llenos ahora de cristales grandes rodeados por un envoltorio de cristales más pequeños. Entre 64 y 360 h se observa un cambio en el empaquetamiento de los cristales, que se disponen en formaciones de tipo más laminar y compacto, de forma radial o paralela, dando la apariencia de una menor cristalinidad. Sin embargo, no se observa ningún cambio en los difractogramas de rayos X ni en el comportamiento mecánico del cemento. Teniendo en cuenta que a las 64 h la reacción prácticamente se ha completado totalmente se podría atribuir este tipo de evolución a fenómenos de crecimiento cristalino.

Un hecho llamativo es que los cristales que envuelven a las partículas de  $\alpha$ -TCP no crecen directamente sobre su superficie, sino que, como puede verse por ejemplo en las Figuras 4.15e) ó f), queda un vacío entre la partícula de reactivo y la capa cristalina neoformada. Esto pone de manifiesto que no se trata de un crecimiento epitaxial como el que postula Brown para otro cemento de TTCP y DCP en el que afirma que las partículas de DCP proporcionan puntos de nucleación para un crecimiento epitaxial de la CDHA [10], o como el que tiene lugar durante el fraguado del yeso, donde los cristales de sulfato cálcico dihidratado crecen epitaxialmente sobre los cristales hemihidratados [32].

Otro aspecto a tener en cuenta es que la evolución temporal del porcentaje de transformación del  $\alpha$ -TCP y la evolución de la resistencia a la compresión del cemento se ajustan a expresiones del mismo tipo, con valores de  $\tau$  muy similares. Ello permite pensar en una relación directa entre el porcentaje de reacción y la resistencia mecánica, lo que queda claramente puesto de manifiesto si se representa un parámetro en función del otro, como aparece en la Figura 4.23.

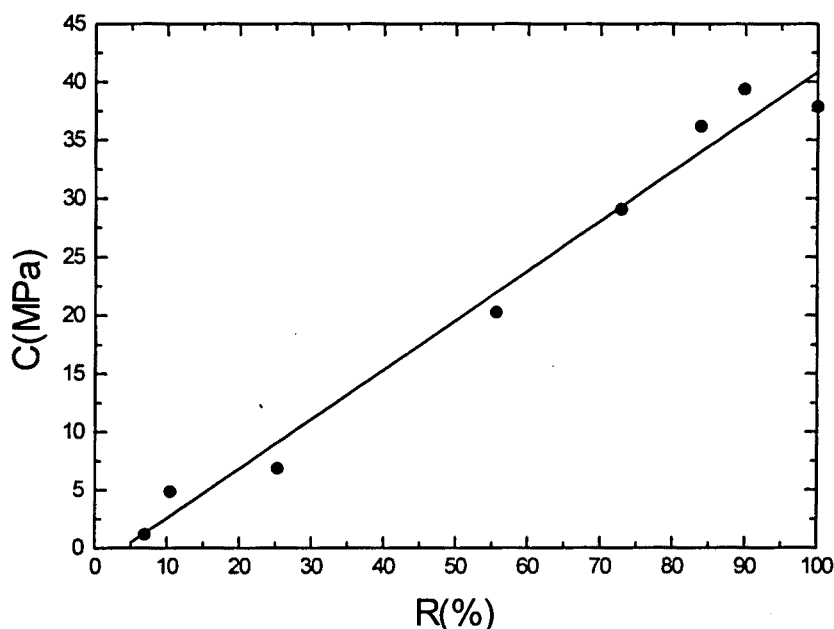


Figura 4.23.- Relación entre la resistencia a la compresión  $C$  y el porcentaje de reacción  $R$ .

La dependencia existente entre ambos parámetros se puede ajustar mediante una expresión lineal:

$$C = C_0 + \lambda R \quad (4.17)$$

Con  $r^2 = 0,981$ ,  $C_0 = -1,6 \pm 1,6$ , y  $\lambda = 0,43 \pm 0,02$ .

Así pues, el endurecimiento del cemento está en relación lineal directa con el avance de la reacción de fraguado. Esta dependencia se fundamenta en los cambios microestructurales que tienen lugar durante el proceso de hidrólisis del  $\alpha$ -TCP. Como puede verse en las micrografías de las superficies de fractura de las muestras en distintos estadios de la reacción (Figura 4.15), los cristales de CDHA que precipitan van creciendo y entrelazándose a medida que se va disolviendo el reactivo. Este entrelazamiento de los nuevos cristales formados es el responsable de la cohesión y resistencia mecánica del cemento fraguado.

La influencia de los cambios microestructurales en las propiedades mecánicas del material puede ilustrarse considerando el cambio en el comportamiento mecánico del material que se detecta entre las 4 y las 8 horas. Como puede verse si se comparan en la Figura 4.16 las curvas carga-desplazamiento del cemento tras 4 y 8 horas de reacción, a 4 h el cemento posee todavía una plasticidad elevada, y una resistencia a la compresión bastante baja. A las 8 h el aumento en la resistencia a compresión va acompañado de una pérdida notable de plasticidad. Si se comparan las Figuras 4.15e) y 4.15f) (4 y 8h), se observa que las partículas de  $\alpha$ -TCP, que en los estadios iniciales de la reacción no estaban en contacto con la capa cristalina que las envolvía, pasan a estar conectadas con ella al precipitar los nuevos cristales, disminuyendo así su movilidad y creándose un entramado cristalino más rígido y resistente, que sería responsable de la mayor rigidez mostrada por el cemento al ser sometido a fuerzas compresivas.

Como conclusión, se puede afirmar que, aunque quedan muchos aspectos pendientes de una mayor profundización, los resultados mostrados en este Capítulo han puesto de relieve la gran conexión existente entre los distintos aspectos involucrados en el proceso de fraguado y endurecimiento de un cemento. Su comportamiento mecánico está estrechamente relacionado con los aspectos microestructurales, los cuales a su vez están en dependencia mutua con los mecanismos físico-químicos que controlan la reacción. Lógicamente, por tanto, la modificación de cualquier factor que pueda alterar el comportamiento físico-químico del cemento influirá necesariamente en las propiedades macroestructurales del mismo. En los Capítulos siguientes se van a estudiar algunos de estos factores, el sentido en el que influyen en las características físico químicas y microestructurales del cemento y las repercusiones que esta influencia tiene en las propiedades del material obtenido.



## REFERENCIAS

1. O. Bermúdez, "Formulación y propiedades mecánicas de cementos óseos a base de fosfatos de calcio", Tesis Doctoral, Barcelona (1994).
2. F.C.M. Driessens, M.G. Boltong, J.A. Planell, O. Bermúdez, M.P. Ginebra, E. Fernández, "A new apatitic calcium phosphate bone cement: preliminary results". In *Bioceramics 6*. Ducheyne P. and Christiansen D., editors. Butterworth-Heinemann, London (1993), 469-472.
3. W.E. Brown, L.C. Chow, "A new calcium phosphate water-setting cement", *Cements Research Progress*, Ed. P.W. Brown, Westerville, Ohio, American Ceramic Society (1986) 352-379.
4. H. Monma, M. Goto, T. Konmura, "Effect of additives on hydration and hardening of tricalcium phosphate", *Gypsum and Lime* **188** (1984) 11-16.
5. B.R. Constanz, B. Barr, K. McVicker, "Intimate mixture of calcium and phosphate sources as precursor to hydroxyapatite", United States Patent 5, 053, 212, October 1 (1991).
6. Y. Fukase, E.D. Eanes, S. Takagi, L.C. Chow, W.E. Brown, "Setting reactions and compressive strengths of calcium phosphate cements", *J. Dent. Res.* **69** (1990) 1852-1865.
7. K. Ishikawa, S. Takagi, L.C. Chow, Y. Ishikawa, "Properties and mechanisms of fast setting calcium phosphates cements", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **6** (1995) 588-533.
8. K. Ishikawa, Y. Miyamoto, M. Kon, M. Nagayama, K. Asapka, "Non-decay type fast-setting calcium phosphate cement: Composite of FSCPC with sodium alginate", *Biomaterials* **16**(1995) 527-532.
9. Y. Miyamoto, K. Ishikawa, K. Fukao, M. Sawada, M. Nagayama, M. Kon, K. Asaoka, "In vivo setting behaviour of fast-setting calcium phosphate cement", *Biomaterials* **16**(1995) 855-860.
10. P.W. Brown, M. Fulmer, "Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 934-940.
11. F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck, "Biomaterials", CRC Press, Boca Raton, Florida (1990).
12. H. Monma, T. Kanazawa, "The hydration of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate", *Yogo-kyokai-shi* **84** (1976) 209-213.
13. E.A.P. De Maeyer, comunicación personal.

14. G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure", vol. II. Infra-red and Raman Spectra of Poliatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton.
15. S.R. Radin, P. Ducheyne, "The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on *in vitro* behavior. II. Precipitation", *J. Biomed. Mater. Res.* **27**(1993), 35-45.
16. B.O. Fowler, "Infrared studies of apatites. I. Vibrational Assignments for Calcium, Strontium and Barium Hydroxyapatites Utilizing Isotopic Substitution", *Inorg. Chem.* **13**, 194-207 (1974).
17. B.O. Fowler, E.C. Moreno, W.E. Brown, "Infrared spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate", *Arch. Oral Biol.* **11** 447-492 (1966).
18. E.E. Berry, "The structure and composition of some calcium-deficient apatites", *J. Inorg. nucl. Chem.* **29**, 317-327 (1967).
19. L. Winand, M.J. Dallemagne, G. Duyckaerts, *Nature* **190**, 164 (1961).
20. L. Winand, M.J. Dallemagne, *Nature* **193**, 369 (1962).
21. W.E. Brown, J.P. Smith, J.R. Lehr, A.W. Frazier, "Octacalcium Phosphate and Hydroxyapatite", *Nature* **196**(1962) 1048-1054.
22. P.W. Brown, N. Hocker, N. Hoyle, "Variations in solution chemistry during the low-temperature formation of hydroxyapatite", *J. Amer. Ceram. Soc.* **74** (1991), 1848.
23. K. Ishikawa, P. Ducheyne, S. Radin, "Determination of Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis", *J. Mater. Sci. Mat. Med.* **4** (1993) 165-168.
24. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus, "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *J. Mater. Sci.* **11** (1976), pp. 2027-2035.
25. B. Osbaeck and V. Johansen, "Particle size distribution and rate of strength development of Portland cement", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 197-201.
26. P.W. Brown, J.M. Pommersheim, G. Frohnsdorff, "Kinetic modeling of hydration processes", in *Cements Research Progress 1983*, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio 1984, 245-260.
27. W. Jander, "Reaktionen im Festen Zustande bei Hoheren Temperaturen", *Z. anorg. allgem. Chem.* **163**, 1-30 (1927).
28. D.A. Frank-Kamenetskii and A.J. Appleton, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", 2nd Ed., Plenum Press, New York (1969).

29. H. zur Strassen, *Zem. Bet.* **16** (1959), 32.
30. T. Tsumura, *Zement-Kalk-Gips* **19**(11) (1966), 511.
31. P.W. Brown, "Effects of particle size distribution on the kinetics of hydration of tricalcium silicate", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1829-32.
32. K.D. Jorgensen, A.S. Posner, "Study of the setting of plaster", *J. Dent. Res.* **38** (1959) 491-496.

## **Capítulo 5**

# **INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL POLVO EN LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO**

## **5.1. INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo 3, dedicado al estudio de la influencia de las distintas variables en el comportamiento del cemento a partir de un análisis estadístico factorial, se puso de manifiesto que, dentro del rango de valores estudiado, el tamaño de partícula del polvo podía afectar a algunas propiedades del cemento, como los tiempos inicial y final de fraguado o, más ligeramente, a la resistencia a la compresión.

Por otra parte, de los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de reacción se desprende que el fraguado y endurecimiento del cemento son el resultado de un proceso de disolución de las partículas de  $\alpha$ -TCP y precipitación de CDHA. La transformación comienza, como puso en evidencia el estudio de la microestructura, en la superficie de las partículas, siendo controlada por la intercara sólido-líquido en las etapas iniciales.

Teniendo en cuenta estos hechos, cabe pensar que el tamaño de partícula del polvo del cemento puede ser una variable importante a tener en cuenta en la cinética de la reacción de fraguado y por tanto en el endurecimiento y en otras propiedades del cemento.

Un caso que podría considerarse en cierto modo comparable, aunque más complejo por el gran número de fases que concurren, y que ha sido ampliamente estudiado es el del cemento Portland [1]. En él, el fraguado se produce por la hidratación de sus diversos componentes: silicato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  o  $\text{C}_3\text{S}$ ), silicato dicálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  o  $\text{C}_2\text{S}$ ), aluminato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{C}_3\text{A}$ ) y aluminoferrita tetracálcica ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{C}_4\text{AF}$ ), ocurriendo las reacciones en la intercara cemento-agua. Es sabido que para este material el tamaño de partícula del polvo inicial es un factor determinante en aspectos tales como el desarrollo de resistencia mecánica, el fraguado, o la trabajabilidad de la pasta [2]. De hecho, los llamados cementos de endurecimiento rápido tienen como característica principal un menor tamaño de partícula en el polvo. Un tamaño de partícula menor implica una mayor superficie específica de reacción, lo que facilita el contacto entre el agua y la superficie del polvo, consiguiéndose una hidratación más rápida en la fase inicial.

En la misma línea, algunos estudios llevados a cabo sobre la hidratación del silicato tricálcico [3] constatan que al aumentar la superficie específica del polvo de la fase anhidra, aumenta la velocidad de la reacción en el periodo inicial, y aumenta también el grado total de hidratación que se produce en la reacción.

Por otra parte, además del efecto de la superficie específica del polvo inicial, cabría hablar del efecto de la distribución del tamaño de partícula [3,4]. Una misma superficie específica puede corresponder a distribuciones de tamaño de partícula muy distintas. Inicialmente, el grado de hidratación será función de la superficie específica del reactivo. Pero a medida que avanza la reacción, las partículas pequeñas se hidratan totalmente, y la superficie específica de la fase anhidra evoluciona de distinta manera dependiendo de la distribución de tamaño de las partículas del polvo.

Respecto a los cementos basados en fosfatos de calcio, se han llevado a cabo algunos estudios acerca del efecto del tamaño de partícula de los dos componentes del cemento elaborado por Brown y Chow [5,6]. Partiendo de una mezcla equimolar de TTCP y DCP que da como producto de la reacción hidroxiapatita estequiométrica se observa que el tamaño de partícula afecta a las velocidades de disolución de los dos reactivos, y como consecuencia afecta también al pH. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de la fase menos soluble, en este caso el DCP, más favorecida se ve la reacción y por tanto mayor cohesión mecánica presenta el cemento [7]. Así, la resistencia a la compresión del cemento preparado con partículas de TTCP pequeñas ( $2\text{ }\mu\text{m}$ ) y DCP grandes ( $12\text{ }\mu\text{m}$ ) es muy pequeña, mientras que el valor más alto se obtiene con partículas grandes de TTCP ( $25\text{ }\mu\text{m}$ ) y pequeñas de DCP ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ).

Para una mezcla equimolar de TTCP y DCPD, cuyo producto de reacción es también hidroxiapatita [8], se observa que sólo se consigue una transformación total de los reactivos cuando los tamaños de partícula de ambos son suficientemente pequeños, consiguiéndose también en este caso una resistencia mecánica máxima.

En los dos casos reseñados, la reacción de fraguado del cemento depende de la disolución de dos compuestos, siendo necesario considerar el tamaño de partícula de

cada uno de ellos y sus posibles interacciones. Para nuestro cemento el problema es en cierta medida más simple, al partir de un único compuesto que, al hidrolizarse, da lugar a la reacción cementante. El objetivo de este Capítulo es estudiar el efecto que el tamaño de partícula del polvo de  $\alpha$ -TCP tiene sobre algunas propiedades del cemento H, como el pH, la velocidad de reacción, la microestructura, los tiempos de fraguado, y la velocidad de endurecimiento.

## **5.2. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL**

### **5.2.1. Materiales**

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula del cemento sobre las propiedades de fraguado y endurecimiento del mismo se partió del polvo del cemento, formado básicamente por  $\alpha$ -TCP. Con el fin de obtener dos tamaños de partícula distintos se procedió a moler el cemento en un molino de bolas de ágata, siguiendo dos protocolos de molido distintos (cfr. apartado 2.1.2), variando el tiempo y la velocidad de molido, y manteniendo constante el número de bolas:

- a) un molido suave, 6-15-15 (velocidad 6 (460 r.p.m.) durante 15 minutos con 4 bolas grandes y 15 minutos con 4 bolas pequeñas);
- b) un molido severo, 9-180-180 (velocidad 9 (640 r.p.m.) durante 180 minutos con 4 bolas grandes y 180 minutos con 4 bolas pequeñas).

A partir de este momento nos referiremos al polvo de  $\alpha$ -TCP sometido al molido suave como  $\alpha$ -TCP grueso ( $\alpha$ -TCP-g), y al sometido al molido severo como  $\alpha$ -TCP fino ( $\alpha$ -TCP-f).

Hay que mencionar que en este estudio ha sido posible tomar un rango más amplio de tamaños de partícula que en el estudio estadístico reseñado en el Capítulo 3. En el estudio estadístico fue necesario restringir la variación de esta variable para conseguir una pasta de características trabajables en todas las muestras con distintos valores de las demás variables. En este caso, al modificarse únicamente este parámetro se han podido elegir valores más extremos sin perjudicar la trabajabilidad del cemento.

En los dos casos se añadió al polvo obtenido un 2% en peso de hidroxipatita precipitada (PHA, Merck 2143), y se homogeneizó la mezcla con un molido a velocidad 4 (340 r.p.m) durante 7 minutos con 4 bolas grandes y 4 bolas pequeñas. El polvo obtenido a partir del  $\alpha$ -TCP grueso se codificó como cemento H-grueso (H-g) y el obtenido a partir del  $\alpha$ -TCP fino como cemento H-fino (H-f).

La fase líquida del cemento estaba formada por una disolución acuosa al 2,5% en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . La relación líquido/polvo empleada fue de 0,32 ml/g.



### **5.2.2. Caracterización del polvo del cemento**

Se determinaron las fases presentes en el polvo de los cementos H-g y H-f mediante difracción de rayos X, la morfología del polvo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), y la distribución de tamaños de partícula mediante la técnica de difracción láser.

Se midió también la superficie específica de reacción, por tratarse de un parámetro especialmente importante para el estudio comparativo del comportamiento cinético de los dos cementos.

El efecto del tamaño de partícula del polvo del cemento sobre el pH se determinó en una solución al 2,5% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , tomando una relación líquido/polvo igual a 200 ml/g. Los procedimientos experimentales seguidos en todos los casos se describen en el apartado 2.2.

### **5.2.3. Caracterización del proceso de fraguado y endurecimiento de los cementos con distintos tamaños de partícula del polvo**

#### **5.2.3.1. Tiempo de cohesión y tiempos de fraguado**

Se midieron el tiempo de cohesión y los tiempos de fraguado de los cementos, siguiendo los métodos expuestos en el apartado 2.2.4.

#### **5.2.3.2. Curvas de endurecimiento**

Para determinar la influencia que tiene el tamaño de partícula del polvo del cemento en el desarrollo de resistencia mecánica se obtuvieron las curvas de endurecimiento de cada uno de los cementos, determinando la evolución de la resistencia a la compresión en función del tiempo. Para ello se prepararon 8 series de probetas de compresión para cada uno de los cementos, mezclando el polvo y el líquido en las proporciones adecuadas en un mortero de cristal durante 1 minuto y llenando a continuación unos moldes de teflón cilíndricos de 6 mm de diámetro por 12 mm de altura. Después de 15 minutos se sumergieron en solución de Ringer a 37°C durante periodos de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 360 h. Cada una de estas series estaba formada por 8 probetas. Transcurridos estos periodos de tiempo, las muestras se pulieron, se extrajeron de los moldes y se ensayaron a compresión.

#### **5.2.3.3. Microestructura**

Inmediatamente después de ser ensayadas a compresión, todas las muestras fueron templadas en acetona con el fin de eliminar el agua que contenían y detener así la reacción en curso. Dos probetas de cada serie se reservaron para examinar las

superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido según el protocolo descrito en el apartado 2.2.3.1.

#### **5.2.3.4. Cuantificación del porcentaje de reacción mediante difracción de rayos X**

Las seis probetas restantes se molieron para ser estudiadas mediante difracción de rayos X, con el objeto de determinar las fases presentes en cada periodo de tiempo y cuantificar las proporciones en que se encontraban, a fin de esclarecer la influencia que el tamaño de partícula del cemento tiene sobre la cinética de la reacción de fraguado. La cuantificación de fases se llevó a cabo según el método del estándar externo, como se expone en el apartado 2.2.2.2. Los picos seleccionados para determinar la evolución de la fracción en peso de cada una de las fases con el tiempo de reacción son los mismos que se emplearon para el estudio cinético de la reacción, que se recogen en la Tabla 4.5.

## 5.3. RESULTADOS

### 5.3.1. Caracterización del polvo del cemento

#### 5.3.1.1. Caracterización de las fases presentes mediante difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestran los difractogramas de rayos X del polvo inicial de los cementos H-g y H-f.

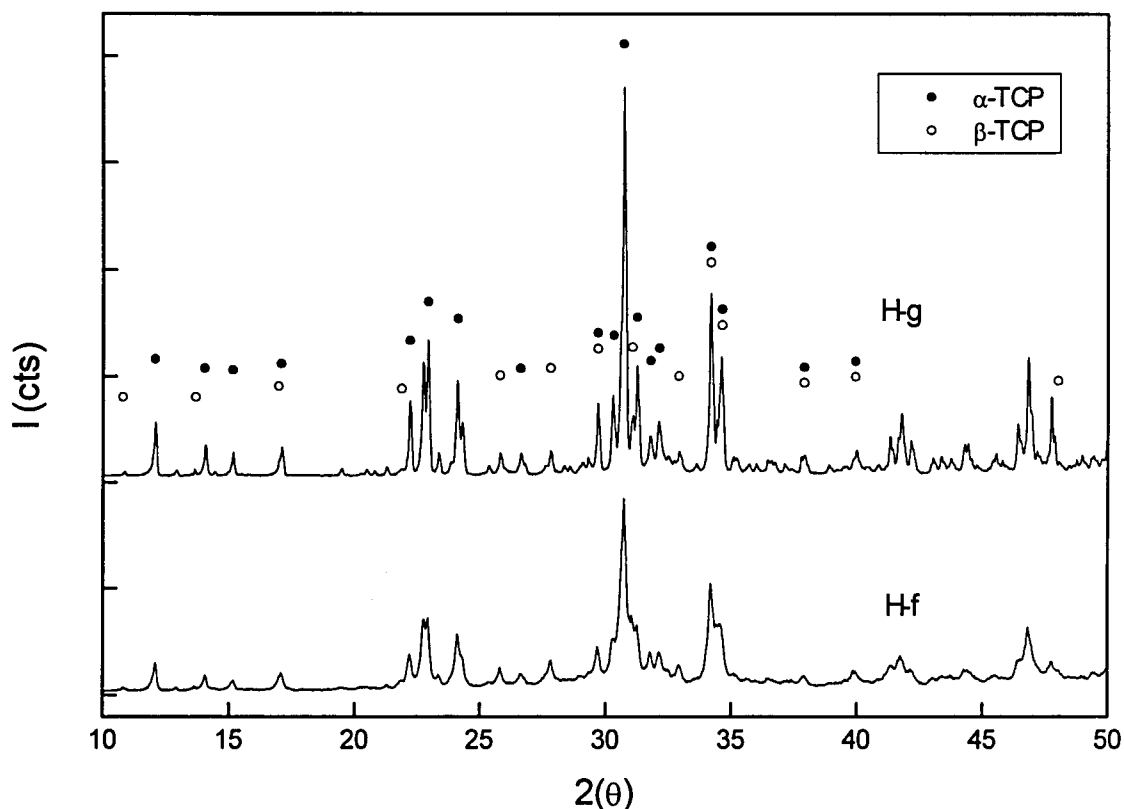


Figura 5.1. Difractograma de rayos X del polvo inicial de los cementos H-g y H-f.

En ambos casos se detectan únicamente  $\alpha$  y  $\beta$ -TCP. No se detecta la PHA, como era de esperar, debido a su bajo contenido en la muestra (un 2% en peso). Se aprecia claramente un ensanchamiento de los picos detectados en el difractograma del cemento H-f respecto al cemento H-g. Este efecto es una manifestación de la reducción del tamaño cristalino de la muestra debido al molido más drástico al que ha sido sometida.

#### 5.3.1.2. Morfología del polvo del cemento

En la Figura 5.2 pueden verse dos micrografías del polvo de  $\alpha$ -TCP correspondientes a un molido 6-15-15, y a un molido 9-180-180, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Es claro que el molido reduce drásticamente el tamaño de partícula. No aparece variación en la morfología de las partículas resultantes. En ambos casos las partículas presentan formas poliédricas irregulares, con las caras lisas pero no planas.

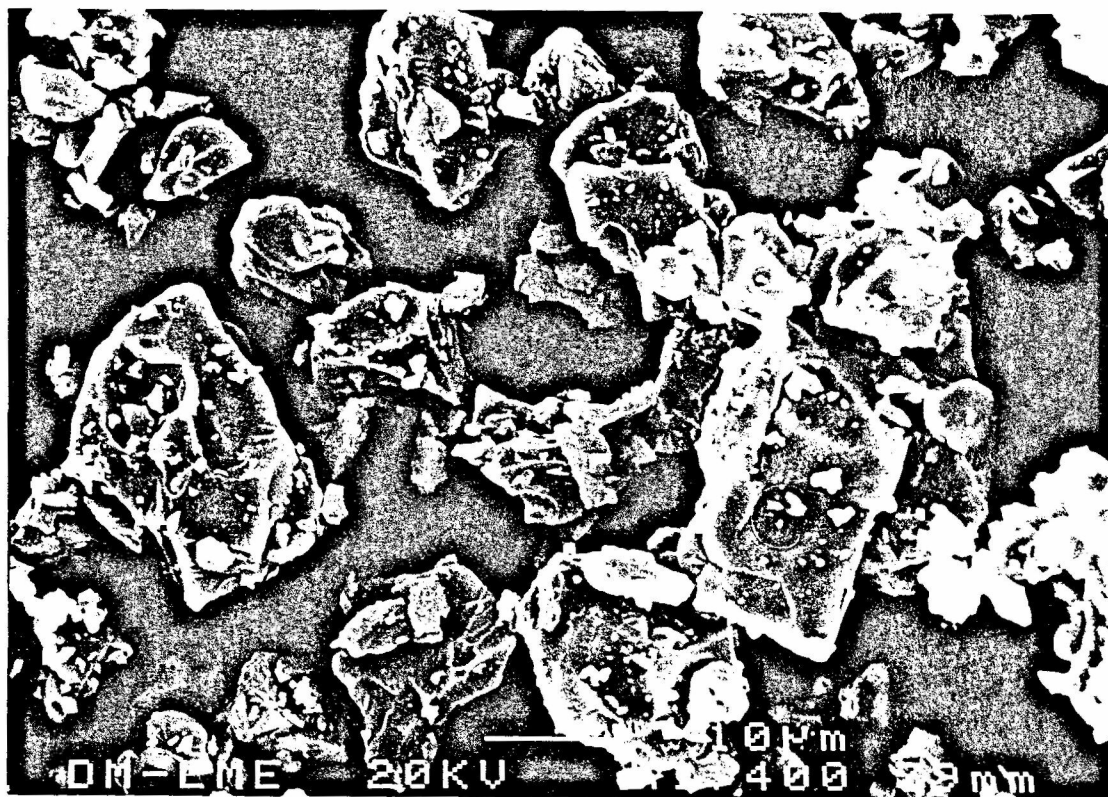


Figura 5.2.a)- Micrografía del polvo de  $\alpha$ -TCP tras ser sometido a un molido según el protocolo 6-15-15 ( $\alpha$ -TCP-g)

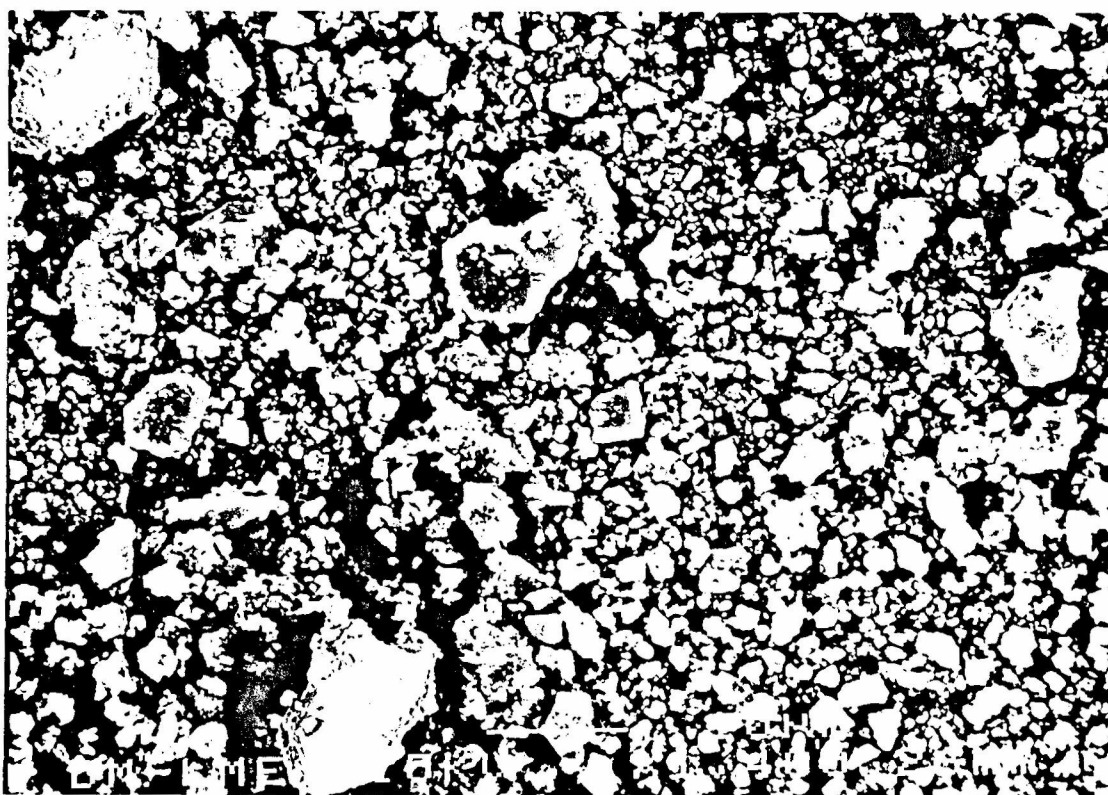


Figura 5.2.b)- Micrografía del polvo de  $\alpha$ -TCP tras ser sometido a un molido según el protocolo 9-180-180 ( $\alpha$ -TCP-f).

### 5.3.1.3. Distribución del tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula resultante de los dos protocolos de molido aplicados al  $\alpha$ -TCP pueden verse en las Figuras 5.3 y 5.4. En ellas se recoge el volumen acumulado y el volumen diferencial en función del tamaño de partícula.

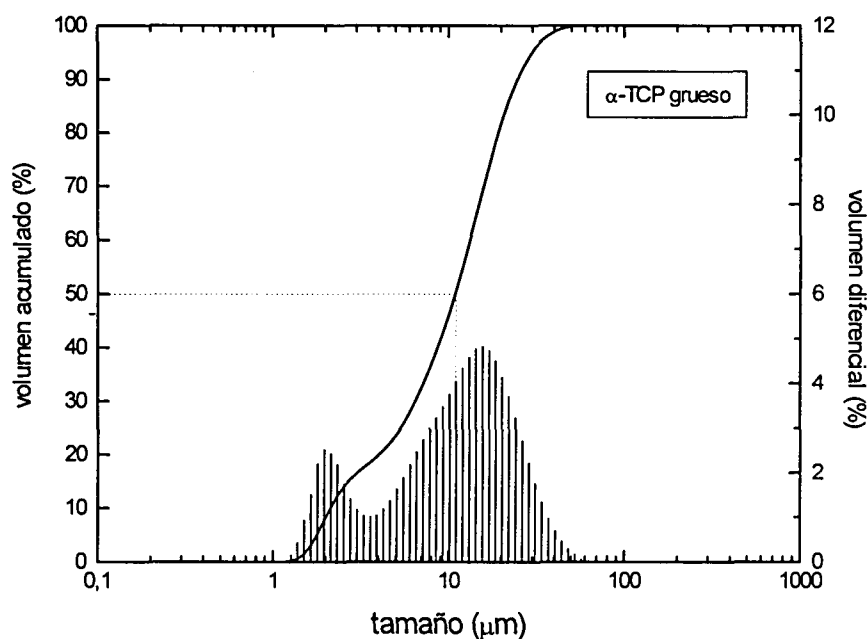


Figura 5.3.- Distribución de tamaño de partícula (volumen acumulado y volumen diferencial) del  $\alpha$ -TCP grueso, molido según las condiciones 6-15-15.

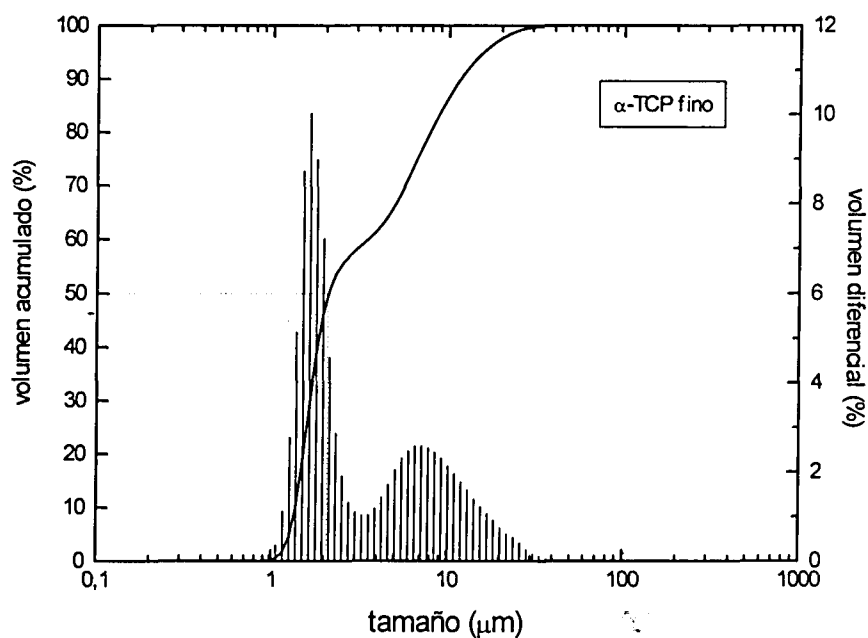


Figura 5.4.- Distribución de tamaño de partícula (volumen acumulado y volumen diferencial) del  $\alpha$ -TCP fino, molido según las condiciones 9-180-180.

El tamaño mediano (aquel valor que cumple que el 50% de partículas tienen un tamaño menor que él) de las partículas del cemento pasa de ser 10,88  $\mu\text{m}$  para el  $\alpha$ -TCP menos molido a ser 2,22  $\mu\text{m}$  para el  $\alpha$ -TCP más molido.

En la Figura 5.5 se recoge, a modo comparativo, en los mismos ejes, el volumen acumulado para los dos tipos de  $\alpha$ -TCP estudiados.

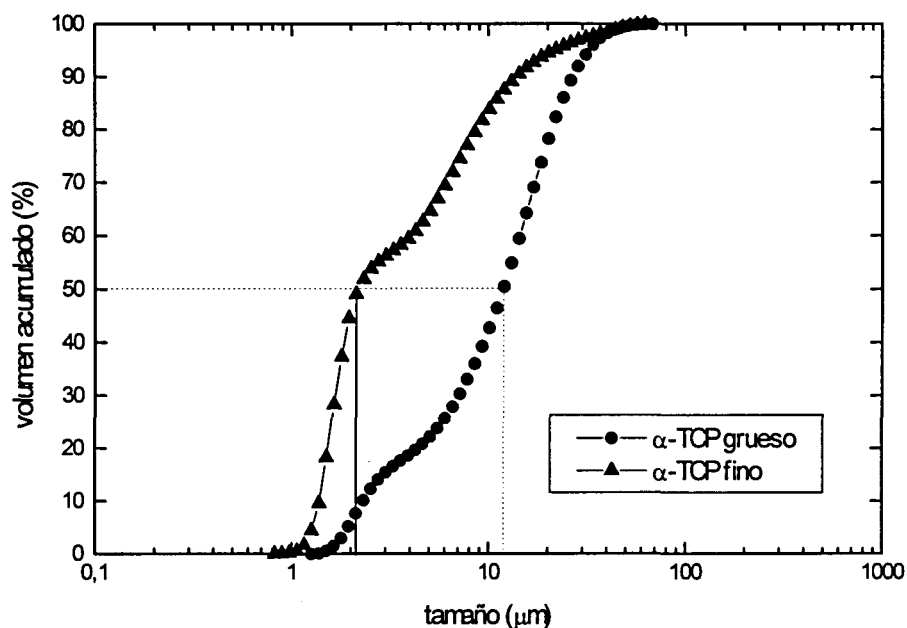


Figura 5.5.- Volumen acumulado para el  $\alpha$ -TCP con los dos tamaños de partícula estudiados.

#### 5.3.1.4. Superficie específica de reacción

Los valores obtenidos para la superficie específica de reacción correspondientes al polvo de  $\alpha$ -TCP grueso y al polvo de  $\alpha$ -TCP fino son  $(0,54 \pm 0,04) \text{ m}^2/\text{g}$  y  $(2,73 \pm 0,08) \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

Algunos parámetros característicos de la fase en polvo de los dos cementos estudiados se recogen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tamaños de partícula y superficie específica de reacción de los dos polvos de  $\alpha$ -TCP estudiados.

$\alpha$ -TCP	Protocolo de molido	D(10) ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño mediano (D50) ( $\mu\text{m}$ )	D(90) ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño medio en volumen $M_v$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño medio en número $M_n$ ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica de reacción ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
grueso	6-15-15	2,12	10,88	25,12	12,95	2,07	$0,54 \pm 0,04$
fino	9-180-180	1,39	2,22	11,69	5,06	1,55	$2,73 \pm 0,08$



La hidroxiapatita añadida como semilla tenía una superficie específica de reacción de  $(59,1 \pm 1,8) \text{ m}^2/\text{g}$  en los dos casos.

Teniendo en cuenta que el cemento estaba formado por un 98% en peso de  $\alpha$ -TCP y un 2% de PHA, se calculó la superficie específica de cada uno de los cementos estudiados, obteniéndose el valor de  $(1,71 \pm 0,05) \text{ m}^2/\text{g}$  para el cemento H-g y  $(3,86 \pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$  para el cemento H-f.

### 5.3.1.5. Efecto del tamaño de partícula del polvo del cemento sobre el pH

En la Figura 5.6 se recoge la variación de pH registrada en una suspensión del cemento en una solución al 2,5% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , en una relación líquido/polvo de 200ml/g, a una temperatura de 25°C.

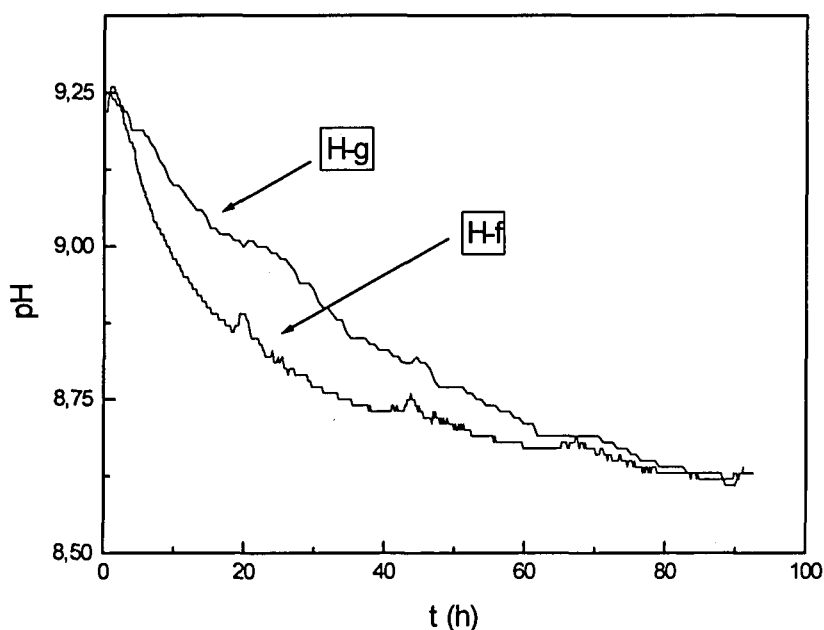


Figura 5.6.- Variación del pH en función del tiempo para el polvo de los cementos H-g y H-f.

La diferencia registrada entre las dos curvas es muy pequeña, mitigada probablemente por el efecto tampón de la solución de disodiohidrógenofosfato. Se observa que hay una disminución del pH ligeramente más rápida en el polvo H-f, causada probablemente por la disolución de una mayor cantidad de material para un mismo intervalo de tiempo, al estar formado por partículas de menor tamaño. También se aprecia un ligero incremento del pH en los minutos iniciales, que indicaría también una disolución más rápida de las partículas pequeñas de  $\alpha$ -TCP.

### 5.3.2. Proceso de fraguado y endurecimiento del cemento

#### 5.3.2.1 Tiempo de cohesión y tiempos de fraguado

Los tiempos inicial (I) y final (F) de fraguado y el tiempo de cohesión (S) medidos para los cementos con polvo de grano grueso y polvo de grano fino, están recogidos en la Tabla 5.2.

*Tabla 5.2.- Tiempos de fraguado inicial (I) y final (F) y tiempo de cohesión (S) para los cementos con tamaño de partícula grueso (H-g) y fino (H-f) utilizando como fase líquida agua o una solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  al 2,5% en peso.*

Cemento	I (min)	F (min)	S (min)
H-g	9,5	45	7
H-f	4	7,5	3

Los resultados recogidos en la Tabla 5.2 muestran que cuando se utiliza como fase líquida del cemento una solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  tanto los tiempos de fraguado inicial y final son menores para cementos de partícula fina que para cementos de partícula gruesa. Por otra parte, el tiempo que debe transcurrir para que se pueda sumergir el cemento en solución de Ringer sin que sufra desintegración también se ve disminuido por el afinamiento del polvo del cemento cuando se utiliza la solución acelerante.

#### 5.3.2.2. Resistencia a la compresión: curvas de endurecimiento

Los valores de resistencia a la compresión alcanzados por los cementos H-g y H-f después de diversos tiempos de reacción se recogen en la Tabla 5.3.

*Tabla 5.3.- Resistencia a la compresión en función del tiempo para los cementos H-g y H-f. (Entre paréntesis la desviación típica de la media)*

tiempo (h)	H-g C(MPa)	H-f C(MPa)
1	0,3 (0,1)	5,5 (0,2)
2	0,9 (0,1)	10,0 (0,4)
4	3,5 (0,1)	15,8 (0,7)
8	7,8 (0,1)	33,9 (2,0)
16	16,4 (1,0)	37,2 (1,4)
32	23,9 (1,2)	--
64	30,3 (3,7)	41,0 (2,8)
360	34,9 (1,2)	38,1 (1,5)

En ambos casos, la dependencia temporal de la resistencia a la compresión se ha ajustado, mediante regresión por mínimos cuadrados no ponderados, a una ecuación del tipo:

$$C(t) = C_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (5.1)$$

como se hizo ya anteriormente al caracterizar la evolución de la curva de endurecimiento del cemento H, en el Capítulo 4.

Los valores estimados para  $C_{\infty}$  y para  $\tau$  para un nivel de confianza del 95% para las curvas de endurecimiento de H-g y H-f, y la desviación tipo residual  $s_R$  para cada ajuste (con  $s_R^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - 1)$ , siendo  $y_i$  el valor experimental obtenido para la resistencia en cada punto,  $\hat{y}_i$  el valor estimado por el modelo ajustado y  $N$  el número de puntos experimentales) se recogen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4.- Parámetros de ajuste de las curvas de endurecimiento para los cementos H-g y H-f

CEMENTO	$C_{\infty}$ (MPa)	$\tau$ (h)	$s_R$ (MPa)
H-g	34,6 (1,0)	28,2 (2,2)	1,03
H-f	40,1 (1,8)	6,1 (0,9)	2,58

En la Figura 5.7 pueden observarse los valores de resistencia a la compresión y las curvas de endurecimiento ajustadas.

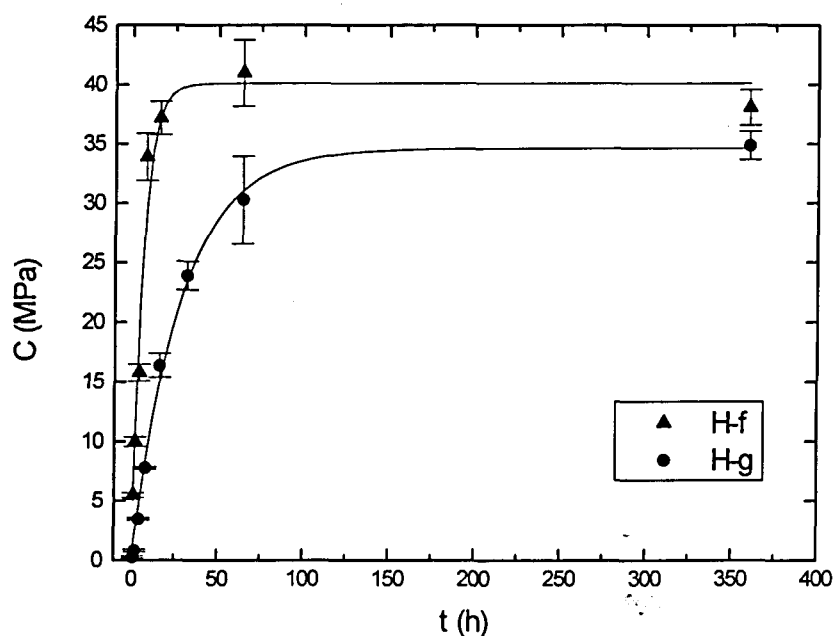


Figura 5.7.- Evolución temporal de la resistencia a la compresión para los cementos H-g y H-f.

La Figura 5.7 pone de manifiesto que el tamaño de partícula del polvo influye de manera clara en la velocidad de endurecimiento del cemento. El valor de  $\tau$  se reduce en un factor 4,5 al aumentar la superficie específica de reacción del cemento de 1,71 a 3,86 m<sup>2</sup>/g. En cambio, el valor de saturación de la resistencia a la compresión varía poco en función del tamaño de partícula del polvo del cemento, como muestran los valores de  $C_{\infty}$  encontrados para los dos casos. Sin embargo, mientras el cemento de grano grueso H-g necesita unas 85 h para alcanzar un 95% del valor de saturación, el de grano fino alcanza este porcentaje en 16 horas.

### 5.3.2.3. Microestructura

A continuación se exponen los resultados del estudio microestructural llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido sobre las superficies de fractura de los cementos H-g y H-f.

La microestructura desarrollada por el cemento H-g después de transcurridos distintos tiempos de reacción puede verse en la Figura 5.8.

Después de 2 horas de reacción (Fig. 5.8 a) y b)) se observan ya pequeños cristales que recubren las partículas del polvo inicial. En algunas zonas, debido a la fractura, esta capa de cristales se ha desprendido, quedando al descubierto la superficie de las partículas de  $\alpha$ -TCP.

Después de 8 horas de reacción se observan todavía un gran número de partículas del polvo inicial rodeadas por la capa de cristales (Fig. 5.8 c)). A mayores aumentos (Fig. 5.8 d)) se puede apreciar que el grosor de la capa ha aumentado, y que los cristales que la forma son también más grandes que en la etapa anterior. Aumentando aún la magnificación (Fig. 5.8 e)) se observa que la superficie de las partículas de  $\alpha$ -TCP no es tan lisa como en la etapa anterior, sino que presenta algunas irregularidades, y se distinguen algunos cristales en forma de placas, más grandes que los que forman el envoltorio de la partícula, en espacio entre la partícula y la capa que la rodea.

Tras 64 horas de reacción el cemento presenta un aspecto más cristalino (Fig. 5.8 f) y g)). El tamaño de los cristales, que tienen forma de placas, ha aumentado considerablemente. En algunas zonas (Fig. 5.8 f) y g)) es posible distinguir el envoltorio que inicialmente cubría las partículas de  $\alpha$ -TCP, rodeando ahora una cavidad llena de cristales de tamaño superior al del mismo envoltorio, conteniendo también una partícula sólida que podría ser resto de  $\alpha$ -TCP aún sin transformar.

La microestructura del cemento después de 360 horas de reacción tiene un aspecto más compacto. Está formada por cristales en forma de placas, de tamaño más grande que en las etapas anteriores, dispuestos en formaciones paralelas o radiales. No se observan partículas sólidas correspondientes a la fase inicial sin reaccionar.

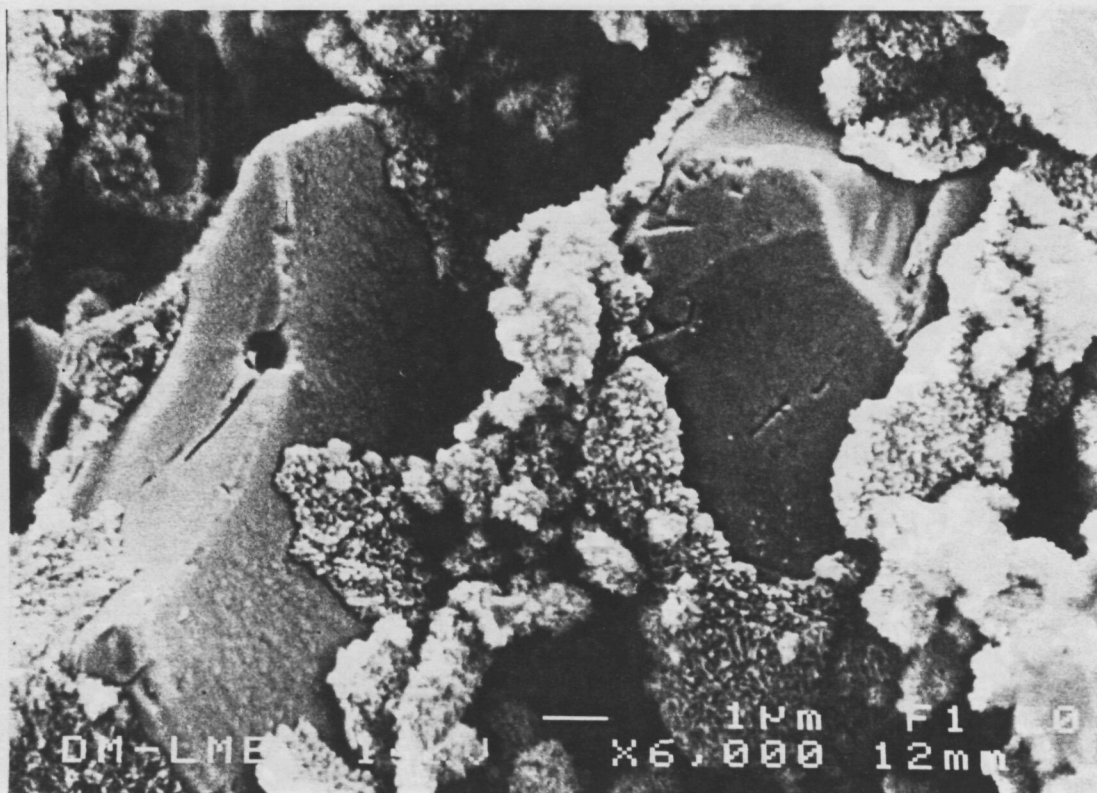


Figura 5.8 a).- Microestructura observada mediante MEB en una superficie de fractura del cemento H-g después de 2 h de reacción.

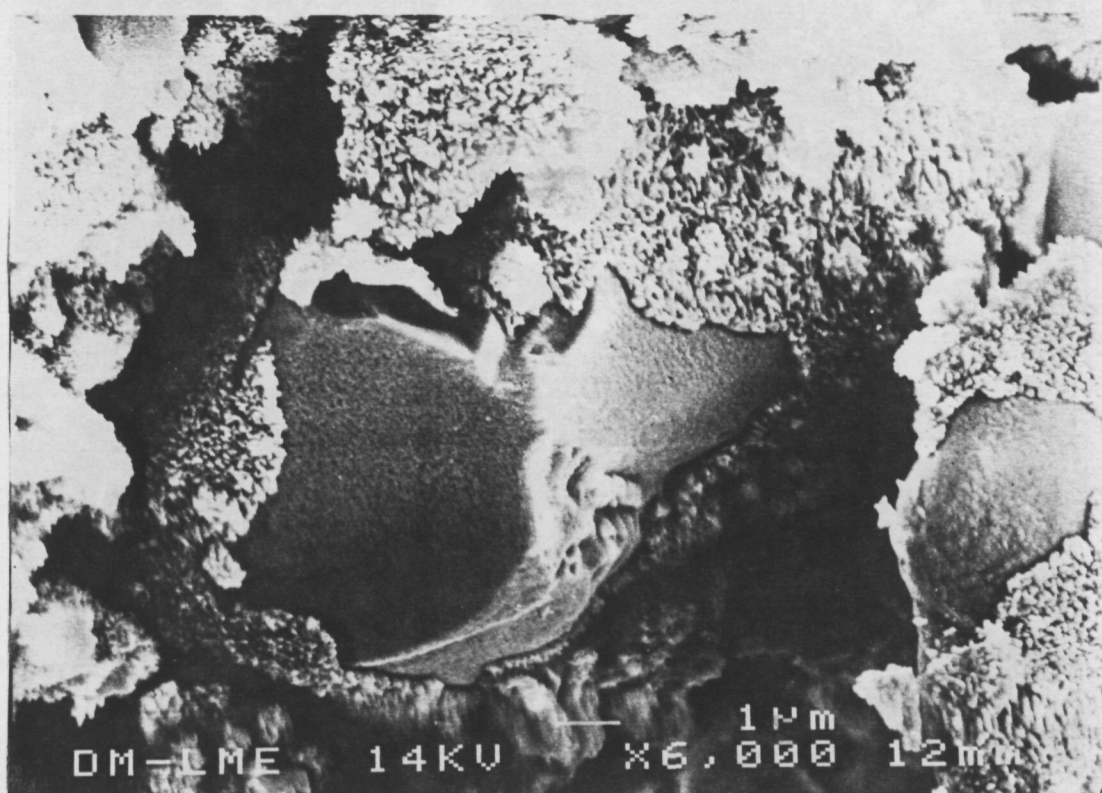


Figura 5.8 b).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 2 h de reacción.

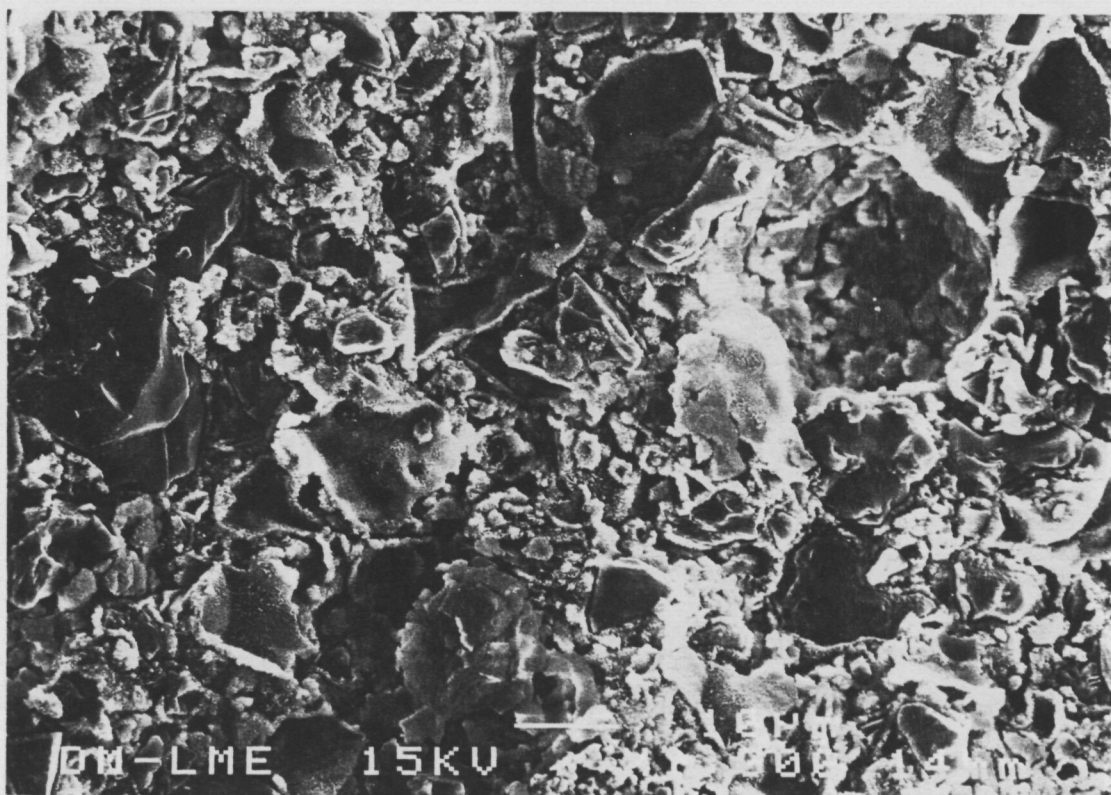


Figura 5.8 c).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 8 h de reacción

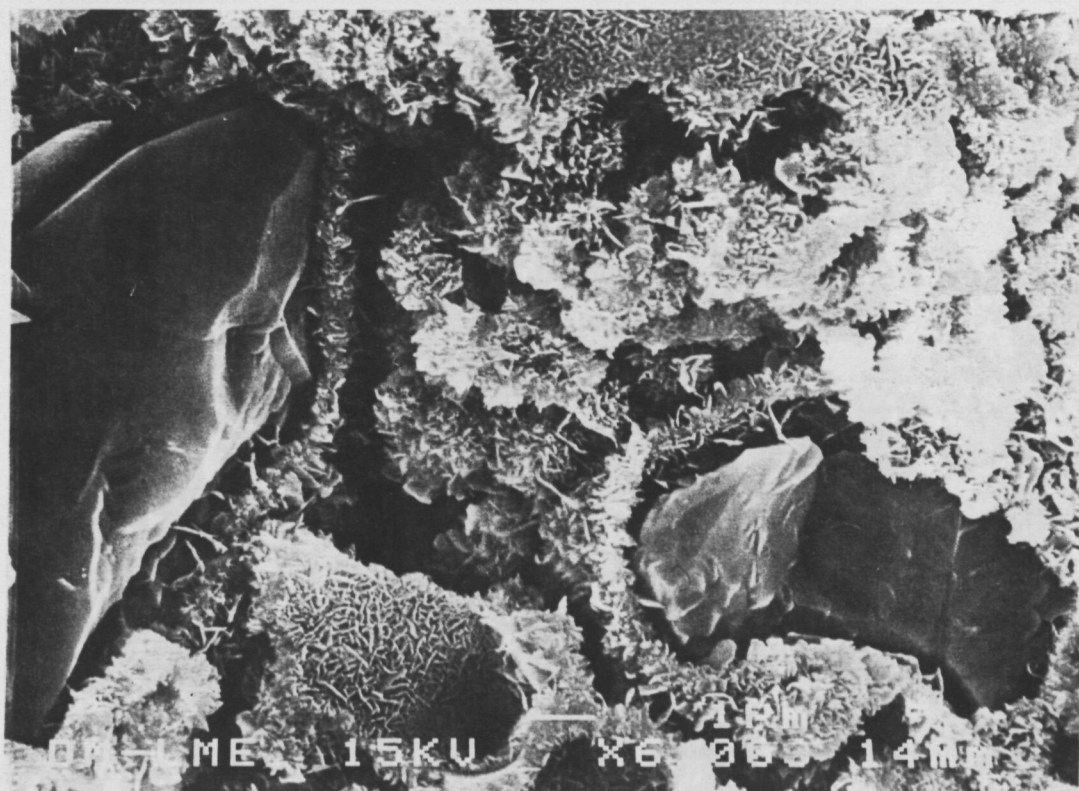


Figura 5.8 d).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 8 h de reacción